



Universidade de Aveiro

Departamento de Química

2013

**Ricardo Manuel
Grade Gonçalves**

**Modelação e medição de difusividades em fluidos
supercríticos**



Universidade de Aveiro

Departamento de Química

2013

**Ricardo Manuel
Grade Gonçalves**

**Modelação e medição de difusividades em fluidos
supercríticos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Carlos Manuel Santos da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha família e à minha namorada

“Sou uma parte de tudo aquilo que encontrei no meu caminho.”
Alfred Tennyson

o júri

presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Eduardo Luís Gomes Oliveira
I-SENSIS, I&D em Engenharia Química Lda.

Doutor Carlos Manuel Santos da Silva
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Desejo agradecer a todas as pessoas que contribuíram neste trabalho, direta ou indiretamente. Aos meus orientadores, Doutor Carlos Manuel Silva e Doutor Francisco Avelino da Silva, pela orientação, apoio e amizade, às Mestres Ana Magalhães e Raquel Vaz, pela importante ajuda ao longo deste trabalho que foi fundamental para a sua conclusão, a todos os meus colegas e amigos ao longo de todo o meu percurso académico e especialmente à minha família e namorada pela paciência, apoio e carinho.

palavras-chave

Difusão, difusividade, método CIR, medição, dióxido de carbono, fluido supercrítico, modelação, equação hidrodinâmica

resumo

Neste trabalho procedeu-se à medição de difusividades, em dióxido de carbono supercrítico, recorrendo a um método cromatográfico, bem como uma posterior modelação dos dados obtidos e sua comparação com modelos da literatura.

Na parte experimental recorreu-se ao método da resposta do impulso cromatográfico (CIR), onde se recorre à utilização de uma coluna capilar aberta com revestimento interno de polímero, sendo neste caso o polietileno glicol. As medições foram efetuadas a diferentes temperaturas e à pressão de 197 bar. Foi usada a técnica do ajuste de curva para a determinação dos coeficientes de difusão às condições definidas, o erro associado entre a fase móvel e a fase estacionária.

Na modelação efetuou-se o tratamento dos dados obtidos experimentalmente e a sua comparação com os valores de difusividades conseguidos através de vários modelos existentes na literatura, entre eles as equações de Tyn-Calus, de Reddy-Doraiswamy, de Lysis-Ratcliff, de Dymond-Hildebrand-Batschinski e uma correlação baseada no número de Schmidt.

Desenvolveu-se também uma nova equação hidrodinâmica, a partir duma modificação da equação de Lysis-Ratcliff. Esta quando aplicada a uma extensa base de dados com 161 solutos em dióxido de carbono supercrítico (4393 pontos), permite reduzir o desvio relativo absoluto médio (AARD) de 27.22% para próximo de 9.97% no caso sem *n*-alcanos e 6.42% para *n*-alcanos. Por último, introduziu-se uma modificação no cálculo do modelo assente nos números de Schmidt, permitindo reduzir o erro de 8.54% para apenas 4.20%.

keywords

Diffusion, diffusivity, CIR method, measurement, carbon dioxide, supercritical fluid, modelling, hydrodynamic equation

abstract

In this work, the measurement of diffusion coefficients in supercritical carbon dioxide and their modelling by different approaches were accomplished.

In the experimental part, the chromatographic impulse response method (CIR) was employed, using a capillary column with an internal coating of polyethylene glycol. The measurements were carried out at various temperatures and constant pressure (197 bar). The curve fitting method was applied for the determination of the diffusivity values.

In the modeling part, the experimental diffusion coefficients were compared with those computed by various models from the literature: the hydrodynamic equations of Tyn-Calus, Reddy-Doraiswamy, and Lusis-Ratcliff; the free-volume equation of Dymond-Hildebrand-Batschinski; and one correlation based on the Schmidt number.

A new hydrodynamic equation was also developed based on the Lusis-Ratcliff model. It was tested with an extensive database containing 161 systems and 4393 datapoints, and gave rise to relative deviations (*AARD*) of 9.97% for all solutes except *n*-alkanes, and 6.42% for *n*-alkanes. The original model provided 27.22% of error. Finally, the modified correlation based on the Schmidt number reduced the global error by half (from 8.54% to 4.20%).

Índice

<i>I. Introdução</i>	<i>1</i>
<i>II. Medição e modelação de coeficientes de difusão</i>	<i>3</i>
<i>II.1. Fundamentos e princípios das metodologias experimentais de medição de D_{12}</i>	<i>3</i>
<i>II.2. Modelação</i>	<i>16</i>
<i>III. Trabalho experimental</i>	<i>21</i>
<i>III.1. Descrição da instalação/equipamento</i>	<i>21</i>
<i>III.2. Procedimento experimental.....</i>	<i>22</i>
<i>III.3. Condições experimentais das medições</i>	<i>22</i>
<i>IV. Desenvolvimento de modelos para difusividades.....</i>	<i>25</i>
<i>IV.1. Equação modificada de Lussis-Ratcliff (mLR)</i>	<i>25</i>
<i>IV.2. Extensão da equação de Funazukuri.....</i>	<i>26</i>
<i>V. Resultados e discussão</i>	<i>29</i>
<i>V.1. Resultados experimentais e sua modelação</i>	<i>29</i>
<i>V.2. Resultados de modelação em dados de literatura.....</i>	<i>32</i>
<i>VI. Conclusões</i>	<i>39</i>
<i>VII. Bibliografia</i>	<i>41</i>
<i>VIII. Apêndice</i>	<i>49</i>

Índice de figuras

Figura 1 – Esquema dos aparelhos usados por: (a) Tsekhanskaya [2, 3] e (b) Knaff e Schlunder [5].	4
Figura 2 - Representação da curva de resposta com variância elevada [16].	6
Figura 3 – Solute a deslocar-se à velocidade média do solvente [16].....	6
Figura 4 - Representação da curva de resposta com variância nula, a uma entrada impulsional de soluto, quando $D_{12} \rightarrow \infty$	7
Figura 5 - Representação esquemática do perfil de velocidades de um escoamento laminar num tubo enrolado em bobina [10].	9
Figura 6 - Diagrama esquemático do método CPB (adaptado de [10]).....	11
Figura 7 - Diagrama esquemático da resposta do método de dispersão de Taylor à introdução de um soluto com um solvente orgânico [32].	12
Figura 8 - Diagrama esquemático da resposta pelo método CIR à introdução de um soluto com um solvente orgânico [32]......	12
Figura 9 – Diagrama esquemático da instalação experimental.	21
Figura 10 – Representação da curva gaussiana obtida experimentalmente por medição de difusividade de fenol a 328.15 K e 197 bar.....	30
Figura 11 – Resultados calculados pelo modelo baseado no número de Schmidt para o caso do fenol. NDP=109, AARD=5.88%.....	34
Figura 12 – Resultados calculados pela correlação mSchmidt para o caso do fenol. NDP=109, AARD=4.12%.	35
Figura 13 – Representação gráfica da distribuição dos diâmetros de van der Waals calculados e otimizados.	36

Índice de tabelas

Tabela 1 – Constantes necessárias para o cálculo pela correlação do número de Schmidt [48].	19
Tabela 2 – Constante necessárias para o cálculo do volume efetivo de esfera rígida para CO ₂ (Equação II.46).....	19
Tabela 3 – Condições de operação das injeções de fenol, sendo que todos os ensaios foram realizados a 197 bar.....	23
Tabela 4 – Volume e raio de van der Waals para diferentes átomos [59, 60]......	26
Tabela 5 – Injeções de <i>n</i> -alcanos e tempos de saída.	29
Tabela 6 – Valores de D_{12} e respectivos ε	31
Tabela 7 – Valores experimentais considerados válidos, a média destes e sua comparação com valores de literatura [26].	31
Tabela 8 – Comparação de valores de D_{12} experimentais com valores obtidos por modelos da literatura.	32
Tabela 9 – Valores dos parâmetros para o cálculo com mLR.	33
Tabela 10 – AARD obtidos pelas equações baseadas no número de Schmidt. Número de sistemas =148, NDP=3902.	35
Tabela 11 – Resultados obtidos para os dados do fenol.....	37
Tabela 12 – Valores de AARD obtidos par a os dois modelos	37
Tabela 13 – Tabela comparativa dos AARDs para cada modelo.....	38

Nomenclatura

A	Área de secção
$AARD$	Desvio absoluto médio relativo
C	Concentração
C_0	Concentração inicial do soluto na amostra injetada
\bar{C}	Concentração média transversal
C_{exp}	Concentração experimental
CIR	Método da resposta do impulso cromatográfico
CPB	Método cromatográfico
D	Coeficiente de dispersão axial
D_{DHB}	Coeficiente de difusão para a equação de Dymond-Hildebrand-Batschinski
DHB	Equação de Dymond-Hildebrand-Batschinski
De	Número de Dean
D_{HS}	Coeficiente de difusão para esfera rígida
D_o	Coeficiente de difusão para gás diluído
d_i	Diâmetro interno da coluna
D_{12}	Coeficiente de difusão binário
H	Altura do prato teórico
h_b	Distância de referência no fim do trabalho experimental
h_e	Distância de referência no início do trabalho experimental
k	Fator de retenção
k_B	Constante de Boltzmann
L	Comprimento da coluna
l_p	Largura do pico
LR	Equação de Lusi-Ratcliff

m	Quantidade de soluto injetada
M	Massa molecular
mLR	Equação de Lusi-Ratcliff modificada
n_r	Índice de refração
N	Número total de átomos
N_B	Número de ligações na molécula
NDP	Número de pontos
n_i	Número de vezes que o átomo se encontra representado na molécula
P	Pressão
P	Paracor
q	Quantidade de soluto absorvido
Q	Caudal volumétrico
r	Raio
R	Raio interno
R_A	Número de anéis aromáticos
R_c	Raio bobina
RD	Equação de Reddy-Doraiswamy
Re	Número de Reynolds
R_g	Número de estruturas de anéis na molécula
R_{NR}	Número de anéis não aromáticos
Sc	Número de Schmidt
Sc*	Número de Schmidt a pressão atmosférica
SC-CO ₂	Dióxido de carbono supercrítico
t	Tempo
T	Temperatura
TC	Equação de Tyn-Calus

t_m	Tempo médio
U_0	Velocidade média do fluido
U_{ot}	Velocidade ótima
V	Volume molar
$W_{0.607}$	Meia largura do pico medida a 60.7% da sua altura.
Y_{sat}	Concentração de saturação molar do soluto
z	Distância axial

Letras gregas

$\delta C(\Gamma, t)$	Função autocorretiva
$\delta_{\Delta}(z)$	Delta de Dirac
ΔC	Variação de concentração
Δt	Variação de tempo
ε	Raiz quadrada do erro quadrático médio
ζ	Fator geométrico
η	Viscosidade
θ	Ângulo de dispersão
λ_{rad}	Comprimento de onda da radiação incidente
ρ	Densidade
σ	Diâmetro de esfera rígida
σ^2	Variância do pico
$\Omega^{(s,1)*}$	Integral de colisão adimensional
τ	Tensão superficial do líquido
v_o	Volume de esfera rígida compacta para moléculas de solvente

Subscrito

1	Solvente
2	Soluto
12	Binário
bp	Ponto de ebulição
r	Propriedade reduzida
c	Propriedade crítica
<i>i</i>	Molécula <i>i</i>
<i>vW</i>	van der Waals

Sobrescrito

calc	Valor calculado
exp	Valor experimental
lit	Valor calculado por modelo da literatura



I. Introdução

A difusão pode ser descrita como um processo de mistura a nível microscópico, que ocorre devido ao movimento de partículas. O coeficiente de difusão trata-se de uma importante propriedade física que permite descrever a cinética em fenómenos de transporte. As propriedades de transporte são essenciais para o projeto de instalações químicas, bem como para definir as melhores condições de operação das mesmas, como por exemplo no controlo de separações (extrações), de maneira a usar correlações dimensionais para obter os coeficientes de transferência de massa por convecção, ou em reatores catalíticos, onde são necessários para obter os valores de fatores de eficiência. Os valores de difusividades para diferentes tipos de sistemas têm sido largamente procurados não só através de medições experimentais, mas também pelo seu cálculo recorrendo à utilização de métodos/modelos teóricos.

O primeiro objetivo da presente tese é a medição de coeficientes de difusão em misturas supercríticas a diferentes temperaturas e pressões, recorrendo a um método experimental proposto na literatura, o método da resposta a um impulso cromatográfico (CIR). O segundo objetivo é a modelação recorrendo a teorias e métodos existentes, o que implicou uma revisão dos métodos teóricos, que se encontram na literatura. Posteriormente através de dados obtidos experimentalmente, efetuou-se o seu tratamento e comparação com os valores correspondentes através da utilização de diferentes métodos de cálculo para os coeficientes de difusão.

A tese encontra-se dividida em seis capítulos, sendo o primeiro uma introdução à mesma. No segundo capítulo discutir-se-á os conceitos teóricos na medição destes coeficientes, no terceiro capítulo será apresentada a parte experimental, com a descrição do equipamento, o procedimento experimental e as condições de operação, no quarto capítulo serão apresentados modelos para difusividades. No quinto e sexto capítulos serão discutidos os resultados e apresentadas as conclusões relativas ao trabalho realizado.



II. Medição e modelação de coeficientes de difusão

Neste capítulo irão ser discutidos, em duas partes, os conceitos necessários para o desenvolvimento e discussão desta tese.

Numa primeira secção são apresentadas as metodologias experimentais usadas para medição de coeficientes de difusão, numa segunda secção serão expostos os modelos e teorias usados para o cálculo das difusividades.

II.1. Fundamentos e princípios das metodologias experimentais de medição de D_{12}

O maior contributo da convecção natural no processo de transporte de massa em fluidos supercríticos (SF) deve-se aos gradientes de densidade que são gerados quando o soluto se dissolve na fase supercrítica. O equipamento experimental usado para medir coeficientes de difusão em fluidos supercríticos tem que ser relativamente simples e também tem que ser projetado de maneira a minimizar tanto a convecção natural como a forçada. Também o procedimento experimental deve ser de natureza não-intrusiva e/ou que só precise de uma medida simples em vez de uma amostragem periódica do sistema.

Sendo assim existem várias técnicas de maneira a obter valores de difusividades, que serão analisados de seguida.

II.1.1 Técnica da Dissolução de Sólido (SD) [1]

Iniciada por Tsekhanskaya [2, 3], trata-se de uma técnica simples que permite obter os coeficientes de difusão de sólidos sem ser necessários analisar a fase supercrítica.

Esta envolve a utilização de uma célula de difusão cilíndrica na qual o material sólido puro é comprimido, permitindo-lhe dissolver e difundir para o fluido supercrítico. A perda de massa pode ser medida para calcular o coeficiente de difusão binário:

$$D_{12} = \frac{\rho_2(h_e^2 - h_b^2)}{M_2\rho_1Y_{sat}2\Delta t} \quad \text{II.1}$$

onde D_{12} representa o coeficiente de difusão binário, ρ_1 e ρ_2 são a densidade molar do fluido e a densidade do sólido, respetivamente, M_2 é a massa molar do soluto, Y_{sat} é concentração de saturação

molar do soluto, h_e e h_b são as distâncias de referência no início e no fim do trabalho experimental e Δt representa o tempo decorrido da experiência.

De acordo com a equação II.1, o coeficiente de difusão pode ser determinado pela medição das distâncias entre a entrada do capilar para a frente de evaporação no princípio e no fim da experiência e o tempo decorrido.

Debenedetti e Reid [4], Knaff e Schlunder [5] e Higashi [6-9] também adotaram este conceito mas com variações a nível do equipamento.

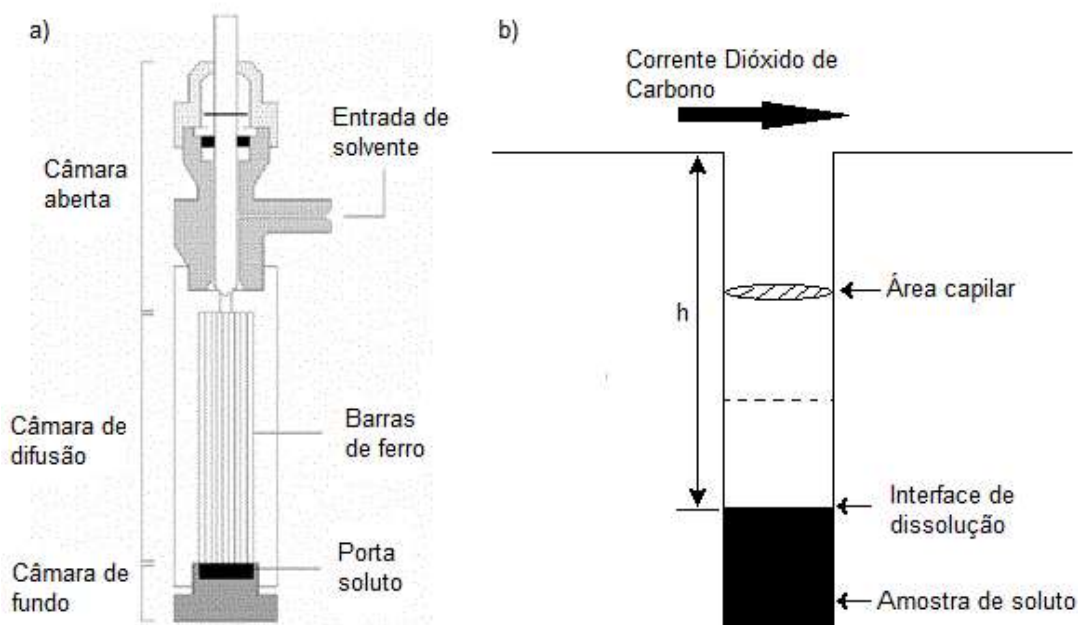


Figura 1 – Esquema dos aparelhos usados por: (a) Tsekhanskaya [2, 3] e (b) Knaff e Schlunder [5].

II.1.2 Espectroscopia de foto-correlação (PCS) [1, 10]

A espectroscopia de foto-correlação consiste na medição de coeficientes de transporte de líquidos através da análise da dispersão da luz, onde esta dispersão resulta das diferenças de densidade em várias regiões do fluido, que produzem flutuações na constante dielétrica. As regiões de elevada densidade são emissores secundários de luz e existem mesmo quando o fluido se encontra em equilíbrio.

As propriedades de transporte de fluidos podem ser obtidas por determinação da largura da parte central ou do pico de Rayleigh no espectro de luz dispersa. A largura deste pico pode ser medida quantitativamente pela determinação da taxa de decaimento da função autocorrelação:

$$\delta C(\Gamma, t) = \delta C(\Gamma, 0) \exp[-D_{12}\Gamma^2 t] \quad \text{II.2}$$

$$\Gamma = \frac{4n_r\pi}{\lambda_{rad}} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{II.3}$$

Onde $\delta C(\Gamma, t)$ é a função de autocorrelação, n_r é o índice de refração, λ_{rad} , é o comprimento de onda da radiação incidente e θ é o ângulo de dispersão.

As vantagens deste método são a sua aplicabilidade para determinação de coeficientes de difusão de regiões de baixa densidade, a sua capacidade de não perturbar o equilíbrio termodinâmico, de não envolver medições de fluxos ou gradientes e permitir medições de viscosidades. Mas, contrariamente, as suas desvantagens são o custo de equipamento e a necessidade de existir um modelo teórico que relacione a radiação da sonda e o movimento molecular.

II.1.3 Métodos cromatográficos de medição

De seguida são discutidos os fundamentos teóricos de duas técnicas para medição de coeficientes de difusão binária através do uso da cromatografia. Inicialmente ir-se-á falar do método cromatográfico, identificado por CPB, e posteriormente sobre o método da resposta ao impulso cromatográfico ou CIR.

(a) Método cromatográfico (CPB, *Chromatographic Peak-Broadening technique*) [1, 10]

O método cromatográfico é um método baseado no trabalho de Taylor [11-13] que posteriormente foi estendido por Aris [14], que consiste na dispersão de um soluto num fluxo laminar numa fase móvel através de um tubo. Este método tem sido utilizado para coeficientes de difusão de gases, líquidos e fluidos supercríticos.

Inicialmente aplicado por Levenspiel e Smith [15] para medir coeficientes de difusão binários de benzeno e alquilbenzenos em dióxido de carbono supercrítico foi desde então utilizado em várias medições em condições supercríticas.

Taylor [11-13] através do seu trabalho, demonstrou que um impulso de soluto vai abrir, formando um pico após a ação combinada da convecção ao longo do eixo do tubo e da difusão molecular na direção radial (de notar que nesta aplicação a dispersão axial é sempre desprezável).

Caso a difusão mútua fosse desprezada na direção radial, o impulso injetado assumiria um perfil hiperbólico a jusante da coluna, após o semi-tempo de passagem, o que originaria um pico altamente disperso, o que significa uma grande variância.

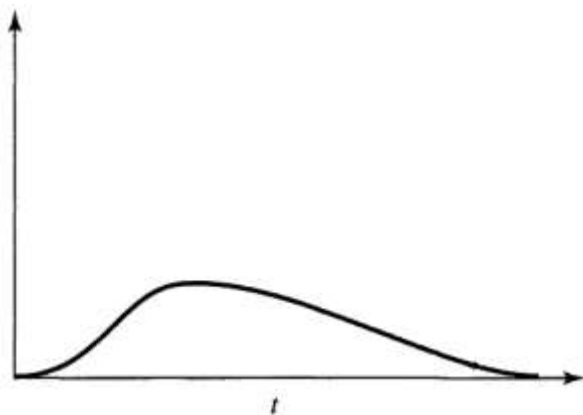


Figura 2 - Representação da curva de resposta com variância elevada [16].

No caso de difusividades binárias muito elevadas, tem-se que cada molécula de soluto experimenta todas as linhas de corrente num curto espaço de tempo, o que leva a moverem-se à velocidade média do solvente. Se ainda for considerado que o perfil de velocidades no interior da coluna se desloca à velocidade média do solvente, (Figura 3), um impulso de Dirac de soluto à entrada, este repetir-se-ia na saída da coluna, sendo nula a variância do pico (Figura 4).

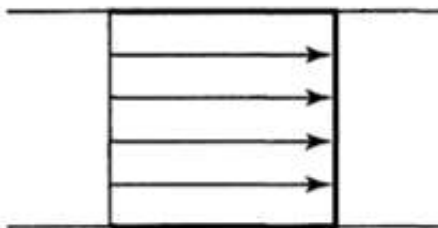


Figura 3 – Solute a deslocar-se à velocidade média do solvente [16].

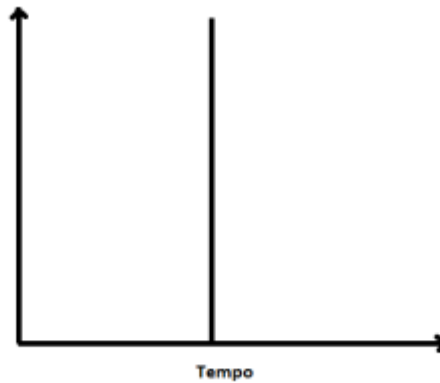


Figura 4 - Representação da curva de resposta com variância nula, a uma entrada impulsional de soluto, quando $D_{12} \rightarrow \infty$.

Se compararmos as Figura 2 e 4 pode-se verificar que existe uma relação entre a abertura do pico, ou seja, a variância, e o coeficiente de difusão, da qual se verifica que quanto maior for a variância à saída menor será o coeficiente de difusão binário associado: $\uparrow \sigma^2, \downarrow D_{12}$

O perfil de um traçador num escoamento laminar de solvente numa coluna tubular constante é descrita pela equação II.4 (Taylor [11-13] e Aris [14]):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{12} \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] - 2U_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{II.4}$$

onde D_{12} representa o coeficiente de difusão binário do traçador, R o raio tubular, U_0 a velocidade média do fluido, t o tempo e r e z as distâncias radial e axial, respetivamente. Uma vez que os números de Peclet envolvidos são elevados, não se irá contabilizar a dispersão axial e portanto podemos reescrever a equação II.4 como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{12} \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right] - 2U_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{II.5}$$

O comportamento assintótico da equação II.5 foi descrito por Taylor e Aris através do modelo de dispersão axial descrito por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_0 \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad \text{II.6}$$

onde D representa um coeficiente de dispersão axial, dado por:

$$D = D_{12} + \frac{R^2 U_0^2}{48 D_{12}} \quad \text{II.7}$$

A fusão de dois fenómenos físicos distintos num único modelo simplificado (dispersão radial e convecção longitudinal) introduz uma aproximação, sendo que a sua validade se restringe matematicamente a comprimentos infinitos de coluna.

Definindo então uma coordenada z' que se mova com a velocidade média do solvente, $z' = z - U_0 t$ temos que da equação II.6 se obtém:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z'^2} \quad \text{II.8}$$

que representa a equação da difusão unidimensional em estado não-estacionário, ou segunda lei de Fick, cuja solução analítica pode ser obtida:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \exp \left[-\frac{(z - U_0 t)^2}{4 D t} \right] \quad \text{II.9}$$

onde C_0 representa a concentração inicial do soluto na amostra injetada. Assim, verifica-se que a extensão da zona de mistura na coluna cresce simetricamente em torno da concentração máxima de soluto dentro da nuvem formada.

Tendo em conta a simetria inerente ao modelo da dispersão axial, o fenómeno difusivo de Taylor-Aris leva a que o material introduzido em $z = 0$, forme um pico gaussiano na posição $z = L$, o ponto mais afastado da injeção. A descrição matemática deste perfil de concentrações no final da coluna, na forma de variância do pico, obtém-se a partir das equações II.7 e II.8

$$\sigma^2(x) = \frac{2DL}{U_0} = \frac{2D_{12}L}{U_0} + \frac{R^2 U_0 L}{24 D_{12}} = LH \quad \text{II.10}$$

onde $\sigma^2(x)$ é a variância do pico em unidades de comprimento ao quadrado e H a altura do prato teórico.

Funazukuri et al.[17] mostraram que o perfil de concentração resultante de uma dispersão de um pulso de soluto é essencialmente gaussiano, se se verificar a seguinte desigualdade:

$$\frac{D}{U_0 L} < 0.01 \quad \text{II.11}$$

De notar que as equações II.10 e II.11 foram derivadas para o caso de tubos retos. Contudo a coluna tem normalmente um comprimento considerável para reforçar os efeitos particulares já descritos,

devido a esta razão a coluna encontra-se enrolada em forma de bobina dentro de um forno de maneira a manter a temperatura constante. Nestes casos, o perfil de velocidades sofre um alongamento e existe um movimento circulatório na secção reta da coluna, desenvolvido na sequência das forças centrífugas. Uma vez que a velocidade do fluido no centro da coluna atinge ao seu máximo, ele é projetado para fora, uma vez que não pode existir acumulação de massa na periferia, esse fluxo dirigido para o exterior é compensado por um fluxo centrípeto de matéria. Tem-se então que existe uma formação de uma hélice dupla na secção reta da coluna, onde o fluido se move para fora a partir do centro e para o interior a partir das paredes da coluna (Figura 5).

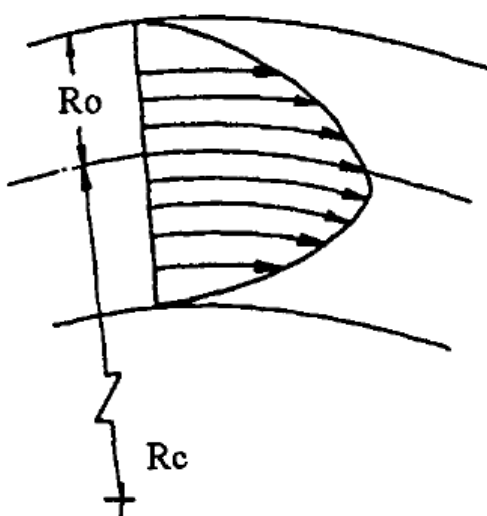


Figura 5 - Representação esquemática do perfil de velocidades de um escoamento laminar num tubo enrolado em bobina [10].

O desvio ao modelo de Taylor-Aris devido ao enrolamento da coluna é função dos números de Reynolds (Re) e Schmidt (Sc) e de um fator geométrico $\zeta = \frac{R_c}{R}$, que representa uma razão de curvaturas, onde R_c é o raio da bobina e R é o raio interno do tubo. Sendo que em certas condições os grupos Re e ζ não são variáveis independentes, visto que é o número de Dean, $De = \frac{Re}{\sqrt{\zeta}}$, que determina o comportamento dispersivo e exprime a relação entre as forças centrífugas e de inércia.

Nunge et al. [18] realçaram que o alargamento do perfil de velocidades origina uma maior dispersão do pico cromatográfico e, consequentemente, difusividades aparentes mais baixas. Por outro lado, o fluxo secundário aumenta a agitação da nuvem de soluto na coluna, o que origina picos mais estreitos e difusividades aparentes mais elevadas. O efeito de abertura do pico, devido a um termo proporcional

a $Re^2 \frac{Sc}{\zeta^2}$, é dominante a baixos números de Reynolds se $\zeta \leq 10$, enquanto o efeito de encurtamento do pico cromatográfico, proporcional a $(De^2 Sc)^2$, domina a números de Reynolds mais elevados, o que foi descrito por Sengers et al.[19].

De acordo com Moulijn et al. [20], Alizadeth et al. [21] e Springston e Novotny [22], os efeitos do fluxo secundário na coluna são desprezáveis, desde que seja satisfeita a restrição:

$$De\sqrt{Sc} < 10 \quad \text{II.12}$$

Van der Laan [23] estimou que as perturbações devidas às reduções de pressão e temperatura ocorridas no percurso entre a coluna e o detetor são desprezáveis, quando se verifica que:

$$\frac{U_0 L}{D} > 1000 \quad \text{II.13}$$

Sendo então satisfeitas as restrições II.11 a II.13, o coeficiente de difusão binário pode ser calculado pela seguinte equação:

$$D_{12} = \frac{U_0}{4} \left[H \pm \sqrt{H^2 - \frac{R^2}{3}} \right] \quad \text{II.14}$$

Como se pode verificar pela equação II.14, é possível obter dois valores para D_{12} , mas somente um apresenta significado físico. Tal foi demonstrado por Giddings e Seager [24], que mostraram que a raiz negativa da equação tem sentido, quando a velocidade do solvente na coluna excede a velocidade ótima que minimiza H

$$U_{ot} = \sqrt{48} \left(\frac{D_{12}}{R} \right) \quad \text{II.15}$$

Para velocidades inferiores é necessário escolher o sinal positivo, já que a velocidade ótima é normalmente muito baixa em sistemas líquidos e supercríticos, portanto facilmente excedível pela velocidade do solvente.

A altura do prato teórico, H , pode ser obtida por:

$$H = \frac{U_0^2 W_{0.607}^2}{L} \quad \text{II.16}$$

sendo que $W_{0.607}$ representa a meia largura do pico, em unidades de tempo, medida a 60,7% da sua altura.

Na Figura 6 encontra-se representado o esquema típico do aparelho usado neste tipo de método. Este consiste num tubo de comprimento considerável montado num ambiente de temperatura constante, através da utilização de um forno ou de um banho termostatzado, um injetor, um detetor, uma bomba, e um sistema de aquisição de dados. O soluto pode ser injetado na coluna de difusão através da qual o fluido supercrítico escoar em regime laminar, podendo também acontecer que o fluido supercrítico seja utilizado como solvente principal da injeção (para dissolver solutos sólidos).

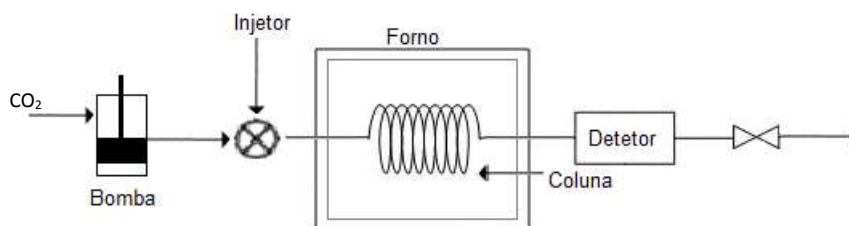


Figura 6 - Diagrama esquemático do método CPB (adaptado de [10]).

A grande vantagem deste método é que o coeficiente de difusão experimental pode ser obtido num curto espaço de tempo. A maior desvantagem consiste na limitação de apenas serem medidos coeficientes de difusão a diluição infinita, porque somente são injetadas quantidades até 1 μL . Para além disso, o sistema experimental é sensível a quedas de pressão, a adsorção e ao fluxo secundário na coluna e a dispersão inicial na injeção.

(b) Método da resposta do impulso cromatográfico (CIR, *Chromatographic Impulse Response method*) [25-30]

O método de resposta do impulso cromatográfico (CIR), baseia-se na teoria originalmente desenvolvida por Golay [31], sendo uma técnica de deteção de *tracer* com a utilização de uma coluna capilar revestida com um polímero. Foi desenvolvido de maneira a ultrapassar várias das limitações encontradas na utilização do método de dispersão de Taylor descrito na secção anterior. De igual forma, trata-se de um método de resposta transiente no qual um impulso de soluto é injetado num fluxo de solvente e a resposta é medida num ponto da corrente através de um detetor. Só que nesta situação o tubo encontra-se revestido interiormente por um material adsorvente, que permite a existência de afinidade ou interação com o soluto e/ou solvente utilizado na injeção. No caso de haver injeção de vários componentes para análise, o equipamento não consegue separar as curvas dos diferentes componentes se a coluna não for revestida (Figura 7).

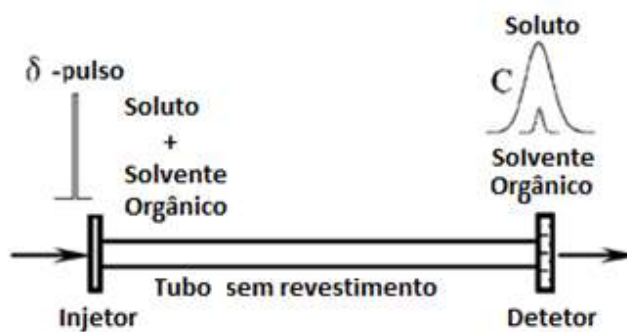


Figura 7 - Diagrama esquemático da resposta do método de dispersão de Taylor à introdução de um soluto com um solvente orgânico [32].

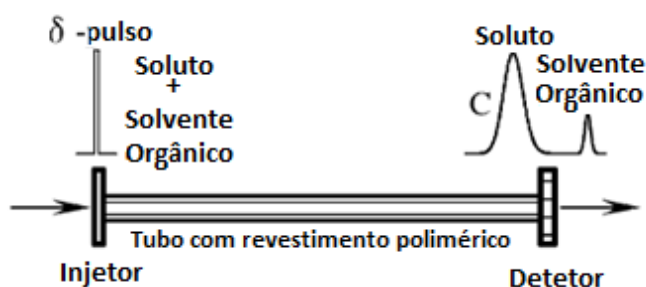


Figura 8 - Diagrama esquemático da resposta pelo método CIR à introdução de um soluto com um solvente orgânico [32].

Por outro lado, quando o tubo se encontra revestido, esta separação de componentes é possível devido aos diferentes fatores de retenção, k , definido como o rácio de soluto entre o polímero e o fluido. Este método é apropriado para sólidos ou soluto líquidos viscosos, ou compostos polares.

Quando um *tracer* é injetado como um pulso num fluido em escoamento laminar, numa coluna capilar cilíndrica com revestimento polimérico, a concentração pode ser descrita pela equação II.4, tal como aconteceu no caso do método cromatográfico:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{12} \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] - 2U_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{II.4}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial r} = 0 & \text{para } r = 0 \\ C = 0 & \text{para } z = \pm\infty \end{cases} \quad \text{II.17}$$

Assumindo que o soluto instantaneamente atinge o equilíbrio entre a fase estacionária de polímero e a fase móvel, então, a condição limite na parede interna da coluna é:



$$\begin{cases} \frac{\partial q}{\partial t} = -D_{12} \frac{\partial C}{\partial r} \\ q = q(C) \end{cases} \quad \text{para } r = R \quad \text{II.18}$$

onde, q representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de área de superfície na parede interna da coluna.

Assumindo que a largura do pulso e a concentração de entrada são l_p e C_0 para $t = 0$, respetivamente, então a condição inicial pode ser descrita da seguinte maneira:

$$C = C_0 \delta_{\Delta}(z) \quad \text{para } t = 0 \quad \text{II.19}$$

com,

$$\begin{cases} C_0 + \frac{2}{R} q(C) = \left(\frac{m}{\pi R^2}\right) \frac{1}{l_p} \\ \delta_{\Delta}(z) = \begin{cases} 1 & \text{para } |z| \leq \frac{l_p}{2} \\ 0 & \text{nos restantes casos} \end{cases} \end{cases} \quad \text{II.20}$$

sendo que m é a quantidade de soluto injetada.

A concentração média transversal, \bar{C} , é definida pela seguinte equação:

$$\begin{cases} \bar{C} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R C \pi 2n dr \equiv \frac{2}{R^2} \int_0^R C r dr \\ C = \bar{C} + \Delta C \end{cases} \quad \text{II.21}$$

No caso de isotérmica linear, a equação da adsorção é dada por:

$$q = \frac{R}{2} k C \quad \text{II.22}$$

onde k é o fator de retenção.

Como foi referido anteriormente, este método recorre ao trabalho de Golay [31], o qual derivou a equação fundamental em termos de \bar{C} na seguinte equação, assumindo que $\Delta C \ll \bar{C}$:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial z'^2} - \frac{k(1+k)}{24(1+k)^2} \frac{U_0 R^2}{D_{12}} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial z' \partial t} \quad \text{II.23}$$

com:



$$\left\{ a = \frac{D_{12}}{1+k} \left\{ 1 + \frac{1+6k+11k^2}{(1+k)^2} \frac{U_0^2 R^2}{48D_{12}^2} \right\} \right. \quad \text{II.24.a}$$

$$\left. \left\{ z' = z - \frac{U_0}{1+k} t \right. \right. \quad \text{II.24.b}$$

É de notar que o segundo termo da equação (II.24.a) é dominante. Se o termo (a) for significativo, não é necessário efetuar medições e é considerado que:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} (1+6k+11k^2) \frac{U_0^2 R^2}{48D_{12}^2} \gg 1 \quad \text{II.25}$$

Esta hipótese é válida para solventes líquidos e supercríticos, onde é uma boa aproximação.

$\frac{k(1+k)}{24(1+k)^2} \frac{U_0 R^2}{D_{12}} = 0$, e assim pode-se reescrever a equação II.23 da seguinte forma:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial z'^2} \quad \text{II.26}$$

Para o método CIR com modelo da adsorção linear, a solução analítica do tipo Gaussiano é dada pela seguinte equação:

$$\bar{C} = \left(\frac{m}{\pi R^2} \right) \frac{1}{(1+k)(4\pi at)^{1/2}} \exp \left[-\frac{\left(L - \left(\frac{U_0}{1+k} \right) t \right)^2}{4at} \right] \quad \text{II.27}$$

Para cálculo dos coeficientes de difusão a partir da equação II.27, dois procedimentos alternativos podem ser utilizados, um através da utilização do ajuste da curva no domínio do tempo e outro através do método dos momentos.

O primeiro, o ajuste da curva no domínio do tempo, pode ser estimado através da utilização da raiz quadrada do erro quadrático médio, ou *rms*:

$$\varepsilon = \left\{ \frac{\int_0^\infty (C_{exp} - \bar{C})^2 dt}{\int_0^\infty (C_{exp})^2 dt} \right\}^{1/2} \quad \text{II.28}$$

onde C_{exp} representa a curva de resposta medida e \bar{C} representa a curva de resposta prevista. Os valores dos parâmetros são determinados minimizando o erro ε , sendo que os parâmetros desconhecidos são k , D_{12} e U_0 .



Definindo:

$$U = \frac{U_0}{1+k} \quad \text{II.29}$$

temos que

$$k = \frac{U_0}{U} - 1 \quad \text{II.30}$$

e podemos calcular o coeficiente de difusão a partir da seguinte expressão:

$$D_{12} = \frac{\left(\frac{1+6k+11k^2}{(1+k)}\right) \left(\frac{R^2 U^2}{24a}\right)}{1 + \sqrt{1 - \left[\left(\frac{1+6k+11k^2}{(1+k)}\right) \left(\frac{R^2 U^2}{12a^2}\right)\right]}} \quad \text{II.31}$$

O método dos momentos também é usado para determinar o valor do coeficiente de difusão binário, mas também do fator de retenção, através das expressões [29]:

$$\left\{ \begin{array}{l} k = \frac{4 - 2\left(\frac{\sigma^2}{\bar{t}^2}\right)}{3 + \left\{1 + 4\left(\frac{\sigma^2}{\bar{t}^2}\right)\right\}^{1/2}} \frac{U_0 \bar{t}}{L} - 1 \\ D_{12} = \frac{2\beta}{\alpha + (\alpha^2 - 4\beta)^{1/2}} L U_0 \end{array} \right. \quad \text{II.32}$$

onde

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{t} = \frac{\int_0^\infty t C_{exp} dt}{\int_0^\infty C_{exp} dt} \\ \sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (t - \bar{t})^2 C_{exp} dt}{\int_0^\infty C_{exp} dt} \\ \alpha = \frac{2\left(\frac{\sigma^2}{\bar{t}^2}\right) - 1 + \left\{1 + 4\left(\frac{\sigma^2}{\bar{t}^2}\right)\right\}^{1/2}}{8 - 4\left(\frac{\sigma^2}{\bar{t}^2}\right)} \\ \beta = \frac{1 + 6k + 11k^2}{(1+k)^2} \frac{R^2}{48L^2} \end{array} \right. \quad \text{II.33}$$



II.2. Modelação

Nesta secção serão apresentados as teorias e modelos teóricos usados para o cálculo de coeficientes de difusão. Inicialmente será apresentado o modelo de Stokes-Einstein (II.2.1), sendo que gerou em grande número de equações hidrodinâmicas. Estas foram originalmente desenvolvidas para líquidos e posteriormente estendidas para fluidos supercríticos. Por último é apresentado uma equação do tipo de volume livre, Dymond-Hildebrand-Batshinski e um modelo sugerido por Funazukuri que se baseia no modelo de esfera rígida recorrendo ao número de Schmidt com vista ao cálculo de D_{12} .

II.2.1 Relação de Stokes-Einstein (SE) [33-36]

A relação de Stokes-Einstein assume que os coeficientes de difusão binários são função da temperatura absoluta T , da viscosidade do solvente η_1 e do raio do soluto r_2 .

$$D_{12} = \frac{k_B T}{6\pi r_2 \eta_1} \quad \text{II.34}$$

onde k_B representa a constante de Boltzmann ($1.380658 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$). O modelo de Stokes-Einstein foi inicialmente derivado assumindo que uma grande molécula esférica rígida de soluto se move através de um meio contínuo de solvente ($r_1 \ll r_2$), em condições de diluição infinita [37, 38].

II.2.2 Equação de Tyn-Calus [37, 39]

Em 1975, Tyn e Calus propuseram que D_{12} poderia ser estimado pela seguinte relação

$$D_{12} = 8.93 \times 10^{-8} \left(\frac{V_{bp,2}}{V_{bp,1}^2} \right)^{1/6} \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{0.6} \frac{T}{\eta_1} \quad \text{II.35}$$

onde, $V_{bp,1}$ e $V_{bp,2}$ representam, respetivamente, os volumes de solvente e soluto à temperatura normal de ebulição e P_1 e P_2 são os paracores para o solvente e o soluto, que se encontram relacionados com as suas tensões superficiais:

$$P = V\tau^{1/4} \quad \text{II.36}$$

$$\tau = P_{c,2}^{2/3} T_{c,2}^{1/3} (0.132\alpha_{c,2} - 0.279)(1 - T_{bp,2})^{11/9} \quad \text{II.37}$$

$$\alpha_{c,2} = 0.9076 \left[1 + \frac{T_{bp,2r} \ln(P_{c,2}/1.013)}{1 - T_{bp,2r}} \right] \quad \text{II.38}$$

onde $P_{c,2}$ (bar), $T_{c,2}$ (K) e $T_{bp,2r} = T_{bp,2}/T_{c,2}$ são a pressão crítica, a temperatura crítica e a temperatura normal de ebulição reduzida do soluto, respetivamente.

II.2.3 Equação de Reddy-Doraiswamy [1, 40]

$$D_{12} = \frac{TM_1^{1/2}}{\eta_1(V_{bp,1}V_{bp,2})^{1/3}} f \quad \text{II.39}$$

onde f é uma constante que depende dos volumes molares relativos do solvente e do soluto. Para $\frac{V_{bp,1}}{V_{bp,2}} \leq 1.5$ temos $f = 10 \times 10^{-8}$, enquanto para $\frac{V_{bp,1}}{V_{bp,2}} > 1.5$ temos $f = 8.5 \times 10^{-8}$. Temos ainda que M trata-se da massa molecular em g/mol, η a viscosidade em cP, e V_{bp} o volume molar do soluto à temperatura normal de ebulição em cm^3/mol .

II.2.4 Lysis-Ratcliff [1, 41]

$$D_{12} = \frac{8.52 \times 10^{-8} T}{\eta_1 V_{bp,1}^{1/3}} \left[1.4 \left(\frac{V_{bp,1}}{V_{bp,2}} \right)^{1/3} + \left(\frac{V_{bp,1}}{V_{bp,2}} \right) \right] \quad \text{II.40}$$

Analogamente às anteriores equações, η é a viscosidade em cP, e V_{bp} o volume molar do soluto à temperatura normal de ebulição em cm^3/mol .

II.2.5 Equação de Dymond-Hildebrand-Batschinski (DHB) [1, 42, 43]

A equação de Dymond-Hildebrand-Batschinski, ao contrário das equações anteriores, não é do tipo hidrodinâmico, mas sim uma equação que se baseia na teoria do volume livre.

Com o trabalho de Batschinski para líquidos reais [44] e a adaptação por Hildebrand para auto-difusão [45], em 1974, com os resultados obtidos para sistemas de esfera rígida, Dymond sugeriu que a expressão a usar seria:



$$\frac{D_{HS}}{D_o} = 1.271 \left(1 - 1.384 \frac{V_0}{V} \right) \quad \text{II.41}$$

a qual pode ser reescrita como na equação II.41 após substituição de D_o pela equação II.43, para esferas rígidas.

$$D_{DHB} = B\sqrt{T}(V_1 - V_D) \quad \text{II.42}$$

$$D_o = \frac{3}{8\rho_o\sigma^2} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega^{(1,1)*}} \quad \text{II.43}$$

Os parâmetros B e V_D são constantes ajustáveis para cada fluido real, V_1 é o volume molar do solvente, o índice “o” significa gás diluído, ρ a densidade, $\Omega^{(s,1)*}$ são os integrais de colisão adimensionais e σ é a distancia.

II.2.6 Correlação do número de Schmidt [26, 32, 46-48]

Funazukuri e Wakao [46] propuseram uma correlação do número de Schmidt baseada no modelo de esfera rígida rugosa (RHS). O modelo RHS representa bem propriedades de transporte como a condutividade térmica, viscosidade e o coeficiente de auto-difusão para fluidos densos. Quando este é aplicado para previsão, o diâmetro da esfera rígida para solutos, em particular para os compostos de elevado peso molecular, não estão disponíveis em muitos casos. De maneira a ultrapassar este problema, Funazukuri e Wakao assumiram que a relação de diâmetro de esfera rígida de soluto para solvente é equivalente ao diâmetro médio de Van der Waals do soluto para o solvente. Mais, Funazukuri [49] constatou que o número médio de Schmidt, $Sc = \frac{\eta}{D_{12}\rho}$, a pressões acima da pressão atmosférica, era quase independente da pressão para cada temperatura. Sendo assim desenvolveu a seguinte correlação [46, 47]:

$$Sc^+ - 1 = \frac{Sc}{Sc^*} - 1 = \exp \left[\sum_{i=0}^5 a_i \left(\frac{v_0}{V_1} \right)^i \right] \quad \text{II.44}$$

Onde,

$$Sc^* = \frac{5}{6} \left[\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2\sigma_2} \right]^2 \left[\frac{2M_1}{M_1 + M_2} \right]^{1/2} \quad \text{II.45}$$

Os coeficientes a_i , obtêm-se através de informação precisa de coeficientes auto-difusão (Tabela 1), e Sc e Sc^* são os números de Schmidt a alta pressão e a pressão atmosférica para a mesma temperatura, respetivamente, V_1 representa o volume molar do solvente e v_0 é o volume de esfera rígida compactada para moléculas de solvente e σ_1 , σ_2 são dos diâmetros de esfera rígida para solvente e soluto, respetivamente. O valor de σ_1 para CO_2 foi obtido a partir da correlação de v_0 com a temperatura [49]. Os coeficientes encontram-se na Tabela 2 e se recorre também à equação II.46 para o cálculo de v_0 e posteriormente se utiliza a equação II.47.

Tabela 1 – Constantes necessárias para o cálculo pela correlação do número de Schmidt [48].

i	a_i
0	-4.92519817
1	5.45529385 x 10 ¹
2	-2.45231443 x 10 ²
3	6.07893924 x 10 ²
4	-7.0888016 x 10 ²
5	3.29611433 x 10 ²

Tabela 2 – Constante necessárias para o cálculo do volume efetivo de esfera rígida para CO_2 (Equação II.46).

j	b_j
0	4.452 x 10 ⁻⁵
1	-1.152 x 10 ⁻⁷
2	2.749 x 10 ⁻¹⁰
3	-3.073 x 10 ⁻¹³
4	1.290 x 10 ⁻¹⁶

$$v_0 = \frac{1}{1.384} \sum_{j=0}^4 b_j (T[K])^j \quad \text{II.46}$$

$$v_0 = \frac{N\sigma^3}{\sqrt{2}}, \text{ sendo } N \text{ o numero de Avogadro} \quad \text{II.47}$$

Para os casos em que o valor de σ_2 não se encontra disponível deve-se recorrer à equação II.48

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{\sigma_{vW,2}}{\sigma_{vW,1}} \quad \text{II.48}$$

onde $\sigma_{vW,1}$ e $\sigma_{vW,2}$ são os diâmetros de van der Walls das moléculas de solvente e de soluto, respetivamente, obtidas pelo método de Bondi [50].

III. Trabalho experimental

Neste capítulo irá ser apresentada informação relativa à parte experimental do trabalho. Na secção III.1.1 está descrita a instalação/equipamento experimental. Na secção III.1.2 será apresentado o procedimento experimental e finalmente na secção III.1.3 serão dadas as condições utilizadas para as medições.

III.1. Descrição da instalação/equipamento

A parte experimental desta tese utiliza o seguinte esquema experimental para implementar o método CIR [25, 28, 29]. Na Figura 9 encontra-se o diagrama esquemático da instalação utilizada.

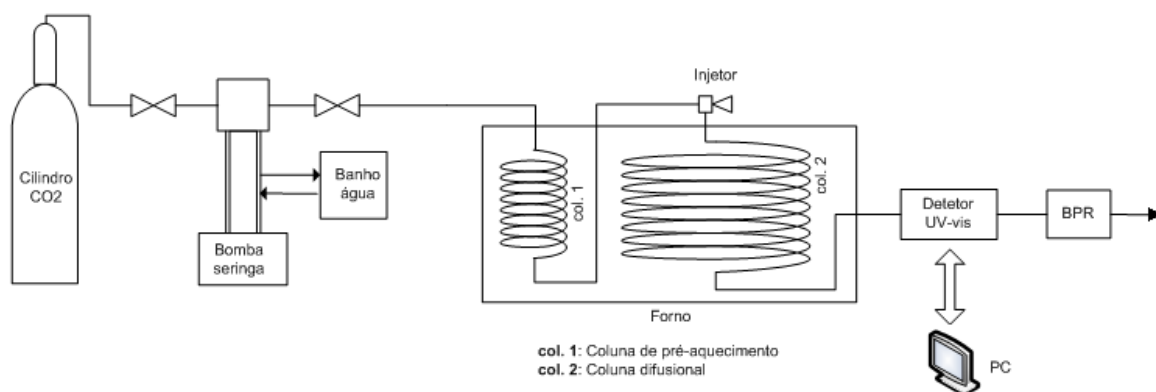


Figura 9 – Diagrama esquemático da instalação experimental.

Na instalação experimental podem ser consideradas 3 zonas. Na primeira encontra-se a admissão do solvente que inclui um cilindro de CO₂, uma bomba de seringa (Teledyne model 260D) e um banho de água (Julabo F 12) para o controlo de temperatura da bomba de CO₂.

Numa segunda zona, onde ocorre a injeção do soluto, encontra-se um forno (Vehticell) com duas colunas, uma em aço para o pré-aquecimento e a mistura, e outra de difusão, uma válvula de injeção, equipada com um loop de 5 μ L para carregamento do soluto. A coluna de difusão (UACW-15W-1.0F) é revestida internamente com filme de 1 μ m de polietileno glicol, com um diâmetro interno, d_i , de 0.53 mm e enrolada com um diâmetro de bobina de 30 cm. Por último, numa terceira zona é feita a leitura de dados, utilizando um detetor UV-vis (Smartline UV-Detector 2500), ligado a um computador com um programa de aquisição de dados e, finalmente, um BPR (BP-2080 Plus) que faz o controlo de pressão de toda a linha a montante.



III.2. Procedimento experimental

- 1- Ligar o banho de controlo de temperatura da bomba de dióxido de carbono e introduzir a temperatura desejada.
- 2- Colocar o forno à temperatura desejada e o BPR à pressão pretendida.
- 3- Iniciar a leitura de dados do sinal adquirido no detetor.
- 4- Abrir válvula de entrada da bomba e encher com dióxido de carbono vindo do cilindro de armazenamento do mesmo.
- 5- Após fechar a válvula de entrada na bomba, abrir a válvula de saída e deixar que o dióxido de carbono chegue ao BPR.
- 6- Introduzir o caudal volumétrico desejado no controlador da bomba e iniciar o escoamento em modo de caudal constante.
- 7- Esperar que o sistema atinja a pressão desejada.
- 8- Deixar o sistema estabilizar por um período de tempo suficiente para reduzir o ruído do sinal e este se manter estável (aproximadamente 4 horas).
- 9- Carregar o loop da válvula injetora com a solução a analisar.
- 10- Após reinicializar a contagem do tempo, proceder à injeção (alterar a posição da válvula de maneira a que a solução seja arrastada pelo dióxido de carbono).
- 11- Registrar e tratar os dados obtidos pelo detetor de sinal.

III.3. Condições experimentais das medições

Nesta secção são apresentadas as condições de operação utilizadas no processo experimental para as medições de coeficientes de difusão.

Todas as medições foram conduzidas à pressão de 197 bar, e a uma gama de temperaturas entre 308.15 K e 333.15 K, variando de 5 em 5 K. Para cada par (P,T) utilizaram-se os caudais volumétricos de 0.1 mL/min e 0.15 mL/min e foram injetadas duas soluções de fenol em acetona com concentrações distintas, C , com $C_1 \cong 5 \times C_2$: $C_1=1.7$ mg/mL e $C_2=0.3$ mg/mL. Tendo em conta que o volume injetado é de 5 μ L, as quantidades de fenol são: $m_1=8.470$ μ g e $m_2=1.694$ μ g. A compilação desta informação encontra-se na Tabela 3.



Tabela 3 – Condições de operação das injeções de fenol, sendo que todos os ensaios foram realizados a 197 bar.

Experiência	T (K)	Q (mL/min)	m (μg)
1	308.15	0.15	8.470
2	308.15	0.15	1.694
3	313.15	0.15	8.470
4	313.15	0.15	1.694
5	318.15	0.15	8.470
6	318.15	0.15	1.694
7	323.15	0.15	8.470
8	323.15	0.15	8.470
9	328.15	0.10	8.470
10	328.15	0.15	8.470
11	333.15	0.10	8.470
12	333.15	0.15	8.470

IV. *Desenvolvimento de modelos para difusividades*

Neste capítulo são apresentados os modelos que foram desenvolvidos/modificados para o cálculo de difusividade de diferentes solutos.

IV.1. Equação modificada de Lusi-Ratcliff (mLR)

Uma característica comum à maior parte das boas correlações da literatura é necessitarem de um ou dois parâmetros previamente ajustados com difusividades experimentais. Todavia, é fundamental possuir expressões precisas para a previsão pura. Com isto presente, as equações hidrodinâmicas são uma boa alternativa, uma vez que são simples, envolvendo um menor conjunto de dados de entrada e são frequentemente preditivas. Contudo, erros significativos podem ser obtidos, em particular quando são aplicados numa grande variedade de valores para temperaturas e densidade, ou próximo do ponto crítico. Por exemplo, Magalhães et al. [51, 52] e Lito et al. [53] encontram erros numa gama de 20% a 60% para as equações de Wilke-Chang [54], Tyn-Calus [39]; Hayduk-Minhas[55], Reddy-Doraiswamy [40], Scheibel [56] e Lusi-Ratcliff [41], quando são testadas com bases de dados extensas.

Atendendo então a estas limitações, nesta secção é apresentada uma modificação à equação de Lusi-Ratcliff, que será denominada por mLR. Esta equação foi desenvolvida tendo em conta a sua aplicação a SC-CO₂. Uma vez que os pressupostos de Stokes-Einstein não são válidos para sistemas supercríticos, algumas modificações como relações do tipo exponencial entre D_{12} e as restantes propriedades foram já sugeridas na literatura [1, 57, 58]. Assim, esta abordagem foi adotada neste trabalho, ajustando-se os parâmetros α e β para corrigir a dependência de D_{12} com a temperatura e a viscosidade, respetivamente. Para além disso, é também otimizado um parâmetro frontal A para ter em conta a não esfericidade das moléculas.

$$D_{12} = A \frac{T^\alpha}{\eta_1^\beta} \left[1.4 \left(\frac{V_{bp,1}}{V_{bp,2}} \right)^{1/3} + \left(\frac{V_{bp,1}}{V_{bp,2}} \right) \right] \quad \text{IV.1}$$

Esta equação pode ser comparada com a de Lusi-Ratcliff original II.40.

IV.2. Extensão da equação de Funazukuri

Ao utilizar o método de Funazukuri que se encontra descrito na secção II.2.2, verificou-se a necessidade de obter os valores de $\sigma_{vW,1}$ e $\sigma_{vW,2}$, os quais não foram obtidos pelo método de Bondi [50], devido à dificuldade de os calcular, mas sim através das equações propostas por Zhao [59] para o caso de alcanos (equação IV.2) e alcenos, alcinos e compostos halogenados, oxigenados e azotados (equação IV.3).

$$V_{vW} = \sum (n_i \times V_{vW,i}) - 5.92N_B \quad \text{IV.2}$$

$$V_{vW} = \sum (n_i \times V_{vW,i}) - 5.92N_B - 14.7R_A - 3.8R_{NR} \quad \text{IV.3}$$

sendo que n_i é o número de vezes que o átomo ocorre na molécula, $V_{vW,i}$ é o volume de van der Waals para o átomo i , que se encontra na Tabela 4, N_B representa o número de ligações na molécula, R_A e R_{NR} são o número de anéis aromáticos e de anéis não aromáticos, respetivamente.

Para o valor de N_B usa-se a seguinte algoritmo:

$$\begin{cases} N_B = N - 1 + R_g \\ R_g = R_A + R_{NA} \end{cases} \quad \text{IV.4}$$

De notar que N é o número total de átomos e R_g o número total de anéis na molécula.

Tabela 4 – Volume e raio de van der Waals para diferentes átomos [59, 60].

Átomo	r (Å)	V_{vW} (Å ³)
Hidrogénio	1.20	7.24
Carbono	1.70	20.58
Azoto	1.55	15.60
Oxigénio	1.52	14.71
Bromo	1.85	26.52
Cloro	1.75	22.45
Fluor	1.47	13.31
Iodo	1.98	32.52
Fósforo	1.80	24.43
Enxofre	1.80	24.43



Posteriormente, com o valor dos volumes de van der Waals calculados pela equação IV.2 ou IV.3, para se obter os diâmetros de van der Waals correspondentes, em nm, utiliza-se a seguinte relação:

$$\sigma_{vW} = \sqrt[3]{6 \frac{V_{vW}}{\pi}} \times 0.1 \quad \text{IV.5}$$

Conhecidos os valores de σ_{vW} , todo o processo de cálculo de difusividades é análogo ao já referido anteriormente na secção II.2.6.

V. Resultados e discussão

V.1. Resultados experimentais e sua modelação

V.1.1 Determinação do comprimento da coluna

Uma vez que o comprimento da coluna, L , era desconhecido, pelo facto de a instalação experimental ser recente, foi necessária a sua determinação de modo a se poder realizar o cálculo das difusidades.

Como primeiros testes desta instalação, foram realizadas experiências com uma corrente de 0.1 mL/min de n -hexano, à pressão e temperatura ambientes, e escolheu-se injetar vários n -alcanos (C_5 a C_9), para evitar adsorção no polímero. Tomou-se o valor médio de duas injeções para cada n -alcano.

Tabela 5 – Injeções de n -alcanos e tempos de saída.

n -alcano	Injeção	Tempo de saída (min)	Tempo médio (min)
n -pentano	1	37.15	36.975
	2	36.97	
n -heptano	1	36.79	
	2	36.79	
n -octano	1	36.94	
	2	36.99	
n -nonano	1	37.05	
	2	37.12	

Com o valor do tempo médio, t_m é possível determinar o valor do comprimento através da equação V.1, isto porque como o tempo de saída não varia com ao comprimento da cadeia carbonada, o tempo de saída corresponde ao tempo de passagem. Uma vez que o diâmetro interno da coluna é de 0.53 mm e o revestimento interno possui uma espessura de 1 μ m, a área de secção reta correspondente é obtida de acordo com $A = \pi(d_i/2 - \text{espessura})^2$.

$$L = \frac{Q \times t_m}{A} \quad \text{V.1}$$

Daqui obteve-se o valor de 16.89 m de coluna.

V.1.2 Obtenção e seleção de D_{12}^{exp}

Com os dados obtidos experimentalmente, selecionou-se a gama de tempos correspondente ao pico da injeção de fenol (ver Figura 10). A partir desta curva ajusta-se uma linha de base. Tendo em conta que na literatura [28, 29, 32, 61, 62], para o método CIR a metodologia do ajuste da curva no domínio do tempo dá origem a melhores resultados que no caso do método dos momentos, então o primeiro foi adotado como base na análise das curvas obtidas, utilizando-se um programa em Matlab® (versão R2009b) desenvolvido no grupo Egichem®.

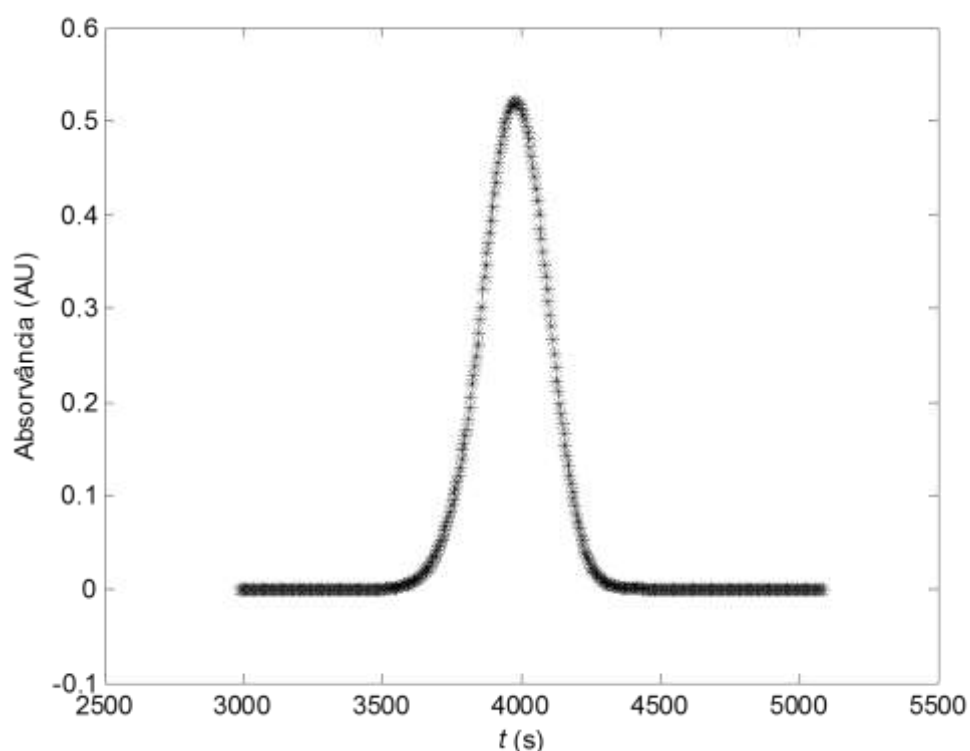


Figura 10 – Representação da curva gaussiana obtida experimentalmente por medição de difusividade de fenol a 328.15 K e 197 bar.

Na Tabela 6 encontram-se todos os valores de difusividades que se obteve experimentalmente (condições de operação encontram-se na Tabela 3) bem como os respetivos valores dos desvios, ε , calculada pela equação II.28. De notar que no caso das experiências 7 e 8, como apresentam as mesmas condições de operação, juntou-se os resultados obtidos.

Tabela 6 – Valores de D_{12} e respetivos ε

Experiência	T (K)	D_{12}^{exp} ($10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$)	ε (%)
1	308.15	1.029; 0.6058	1.68; 2.16
2	308.15 [†]	1.031; 1.152	2.46; 0.79
3	313.15	0.9652; 0.6474	2.67; 3.06
4	313.15 [†]	0.9478	2.52
5	318.15	1.104	2.16
6	318.15 [†]	0.4370; 0.6217	3.39; 1.62
7 e 8	323.15	1.094; 4.101	2.56; 3.13
9	328.15	1.937; 0.9260; 1.920	4.37; 3.94; 1.56
10	328.15	1.173; 1.391	2.06; 2.92
11	333.15	1.020; 5.213	3.74; 3.39
12	333.15	0.8488	2.50

[†]Solução diluída

Os resultados foram obtidos com a utilização de dois valores de caudal volumétrico, Q , um a 0.10 mL/min e outro a 0.15 mL/min, sendo respetivamente o limite inferior por restrições do equipamento (restrição do BPR) e máximo. A escolha destes valores teve em conta o cumprimento das restrições já anteriormente referidas (ver equações II.11, II.12 e II.13). De verificar ainda que não existe nenhuma tendência dos valores de D_{12} consoante o caudal escolhido. O mesmo se verifica para as diferentes quantidades injetadas (soluções de diferente concentração), sendo que ambas se podem considerar a diluição infinita e na gama de valores de quantidade injetada recomendada na literatura para injeção de fenol em SC-CO₂ [30, 63]. Estes são excelentes resultados em termos de método experimental.

No entanto, segundo a literatura [25, 29, 64-66], somente devem ser considerados os valores de D_{12} que apresentem valores de desvio menores a 3%, portanto os valores considerados serão todos os que $\varepsilon \leq 3\%$ (ver Tabela 7).

Tabela 7 – Valores experimentais considerados válidos, a média destes e sua comparação com valores de literatura [26].

T (K)	Q (mL/min)	D_{12}^{exp} ($10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$)	$D_{12,média}^{exp}$ ($10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{12}^{lit} ($10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$)	Desvio* (%)
308.15	0.15	1.029; 0.6058			
308.15 [†]	0.15	1.031; 1.152	0.9545	1.067	10.55
313.15	0.15	0.9652; 0.6474			
313.15 [†]	0.15	0.9478	0.8535	1.158	26.30
318.15	0.15	1.104			
318.15 [†]	0.15	0.6217	0.8628	1.268	31.95
323.15	0.15	1.094	1.094	1.405	22.14
328.15	0.10	1.920			
328.15	0.15	1.173; 1.391	1.495	1.547	3.38
333.15	0.15	0.8488	0.8488	-	-

[†]Solução diluída; *Desvio= $|D_{12}^{lit} - D_{12,média}^{exp}|/D_{12}^{lit} \times 100$ (%)

V.1.3 Comparação de D_{12}^{exp} com dados calculados com modelos da literatura

Na Tabela 8 encontra-se a comparação das difusividades experimentais com as calculadas pelos modelos da literatura, nas mesmas condições.

No caso de modelo DHB foram usados os parâmetros correspondentes ao fenol da Tabela A. 4 incluída *Apêndice A*.

Tabela 8 – Comparação de valores de D_{12} experimentais com valores obtidos por modelos da literatura.

T (K)	$D_{12,média}^{exp}$	DHB	TC	RD	LR
$(10^{-4} \text{cm}^2/\text{s})$					
308.15	0.9545	1.1586	1.2160	1.7147	1.3716
313.15	0.8535	1.2060	1.3192	1.8602	1.4880
318.15	0.8628	1.2586	1.4330	2.0206	1.6164
323.15	1.094	1.3172	1.5587	2.1980	1.7583
328.15	1.495	1.3829	1.6978	2.3941	1.9152
333.15	0.8488	1.4568	1.8513	2.6106	2.0883

DHB – Dymond-Hildebrand-Batschinski; TC – Tyn-Calus; RD – Reddy-Doraiswamy; LR – Lysis-Ratcliff

Dos modelos utilizados tem-se que o de Reddy-Doraiswamy sobrestima os valores de difusividades, no sentido inverso, o modelo de Dymond-Hildebrand-Batschinski, apesar de ainda ter um desvio aos valores experimentais, é o que apresenta os valores mais próximos.

V.2. Resultados de modelação em dados de literatura

Nesta secção são apresentados os modelos que foram utilizados para comparação: as equações hidrodinâmicas de Tyn-Calus, Reddy-Doraiswamy e Lysis-Ratcliff, bem como a nossa modificação à equação de Lysis-Ratcliff, uma equação baseada na teoria do volume livre (equação DHB) e ainda uma modificação da correlação baseada no número de Schmidt. Para todos estes modelos foi usada uma vasta base de dados com 149 sistemas totalizando 4211 pontos (ver Tabela A. 1). Uma análise comparativa é apresentada no final desta secção.

V.2.1 Equação de Dymond-Hildebrand-Batschinski (DHB) [42, 43]

Na equação II.42, V_1 é volume molar do solvente, o qual foi calculado pela correlação de Pitzer e Schreiber [67], quando não se encontrava disponível na literatura. B e V_D são os dois

parâmetros de ajuste que se otimizam para cada sistema de forma a minimizar o desvio absoluto médio relativo (*AARD*) desse sistema (equação V.2).

$$AARD = \frac{|D_{12}^{exp} - D_{12}^{calc}|}{D_{12}^{exp}} \times 100\% \quad V.2$$

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela A. 4 que se encontra no *Apêndice* e serão discutidos com os restantes modelos no final do capítulo (secção V.2.5).

V.2.2 Equações hidrodinâmicas (Tyn-Calus, Reddy-Doraiswamy e Lysis-Ratcliff)

Para todas as equações hidrodinâmicas é necessário saber o valor das viscosidades de dióxido de carbono. Estas foram estimadas pela correlação de Altunin e Sakhabetdinov [68], quando não foram fornecidas pelos autores nos artigos originais.

As constantes críticas também são necessárias e foram estimadas pelos métodos de Joback [37, 69, 70], Somayajulu [71], Klinecicz [37, 72], Ambrose [37, 73, 74], Wen-Qiang [75] e Constantinou-Gani [76].

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela A. 4 que se encontra no *Apêndice* e serão discutidos com os restantes modelos no final do capítulo (secção V.2.5).

V.2.3 Equação modificada Lysis-Ratcliff

Recorrendo a uma extensa base de dados de vários compostos (*Apêndice*), efetuou-se a otimização dos parâmetros α e β , bem como o parâmetro frontal A , mas no caso dos n -alcanos as constantes foram otimizadas à parte uma vez que geralmente as equações falham a descrever este grupo de moléculas [51, 77, 78].

Tabela 9 – Valores dos parâmetros para o cálculo com mLR.

mLR	A	α	β
Sem n -alcanos	7.3024×10^{-8}	0.8451	0.8536
Só n -alcanos	2.4930×10^{-15}	3.8273	1.0531

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela A. 4 que se encontra no *Apêndice* e serão discutidos com os restantes modelos no final do capítulo (secção V.2.5).

V.2.4 Correlação do número de Schmidt modificada

Com base no modelo da correlação com o número de Schmidt efetuou-se o seu estudo para uma base de dados (ver Tabela A. 2, em *Apêndice*), dos quais se alcançou um valor de *AARD* médio de 8.50%.

Na Figura 11 tem-se o estudo para o caso particular do fenol com o valor $\sigma_{vW,2}$ de 0.556 nm, calculado pelo método da secção IV.2, que fornece um desvio de 5.88%, para um número de pontos (NDP) igual a 109. Tem-se ainda que se obtêm valores de D_{12} bastante próximos dos experimentais, principalmente para D_{12} abaixo de $2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ (ver Figura 12.b).

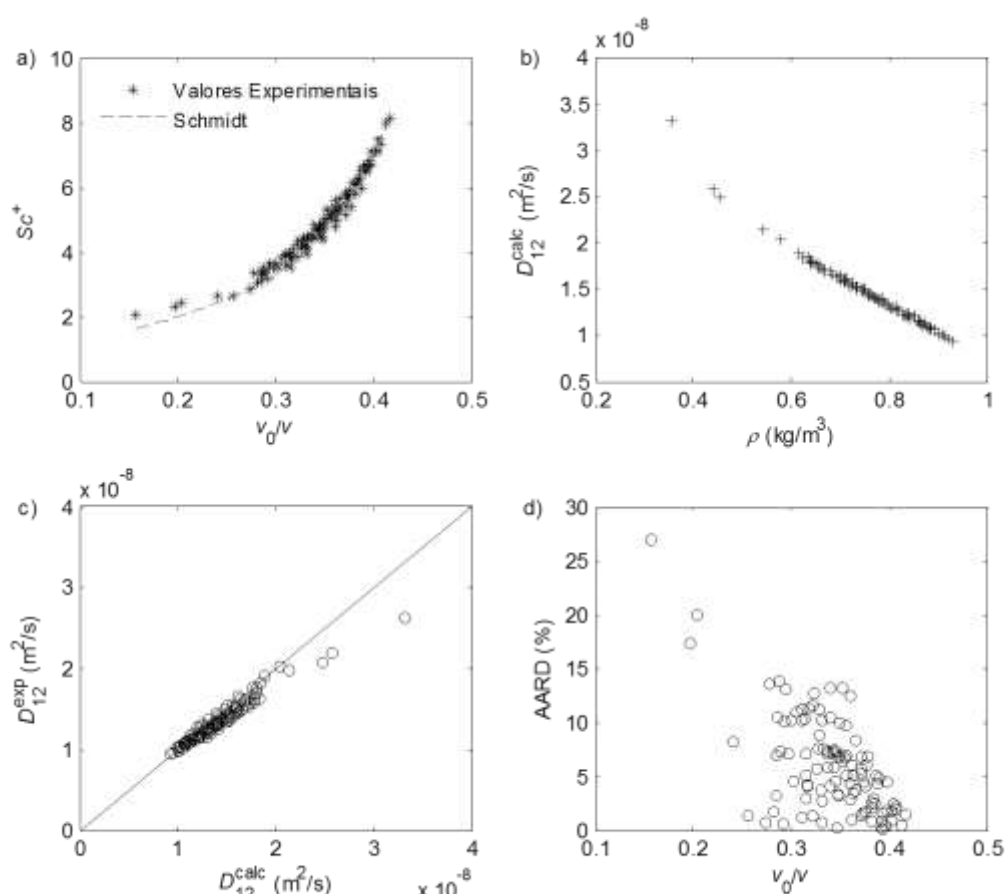


Figura 11 – Resultados calculados pelo modelo baseado no número de Schmidt para o caso do fenol. NDP=109, AARD=5.88%

Através do estudo anterior verificou-se a necessidade de realizar uma otimização do processo de cálculo de D_{12} . Decidiu-se que o diâmetro de van der Waals, $\sigma_{vW,2}$ era um parâmetro de ajuste para cada sistema de forma a minimizar o *AARD*, e esta correlação será identificada por

mSchmidt, sendo que o modelo de Funazukuri será designado como Schmidt. Obtiveram-se então os dados da Tabela A. 3., que se encontram no *Apêndice*.

Na Figura 12, analogamente ao que aconteceu na Figura 11, verifica-se que o desvio para um $\sigma_{vW,2}$ de 0.580 nm é de 4.12%.

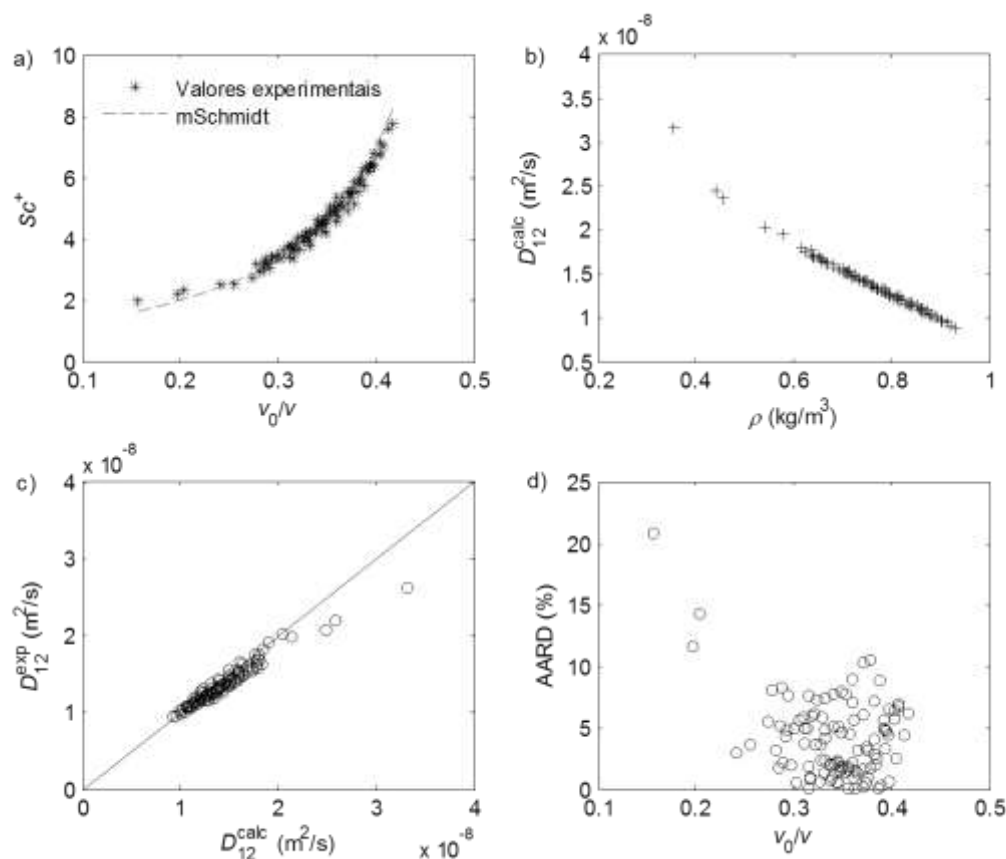


Figura 12 – Resultados calculados pela correlação mSchmidt para o caso do fenol. NDP=109, AARD=4.12%.

Na Tabela 10 encontram-se os desvios obtidos para todos os sistemas da base de dados, que foram possíveis calcular os valores teóricos de $\sigma_{vW,2}$, a partir do procedimento de cálculo adotado.

Tabela 10 – AARD obtidos pelas equações baseadas no número de Schmidt. Número de sistemas =148, NDP=3902.

Modelo	AARD (%)
mSchmidt	4.20
Schmidt	8.54

Na Figura 13 podemos ver a distribuição dos valores obtidos de $\sigma_{vW,2}$ e verifica-se que pode existir uma dispersão significativa ao longo da diagonal, o que permite a melhoria dos resultados de modelação de 8.54% para 4.20% de erro (ver Tabela 10).

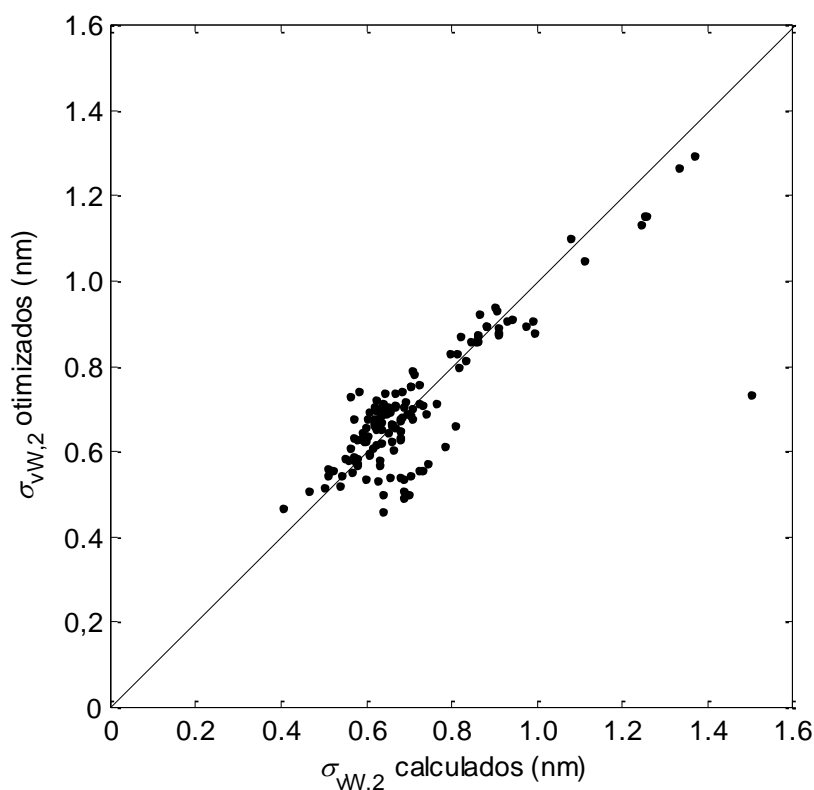


Figura 13 – Representação gráfica da distribuição dos diâmetros de van der Waals calculados e otimizados.

Estendendo o método de cálculo aos dados experimentais do fenol, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 11 e na Tabela 12. Na primeira é possível observar que, de um modo geral, a modificação da correlação do número de Schmidt apresenta valores mais próximos aos experimentais, uma vez que possui um parâmetro de ajuste que oferece maior flexibilidade ao modelo para se adequar aos dados experimentais.

Na Tabela 12 apresentam-se os valores globais dos desvios obtidos com os dois modelos para a totalidade das condições experimentais, bem como o valor final de σ_{vW} do fenol otimizado com a correlação mSchmidt. No caso da correlação de Schmidt, o diâmetro corresponde ao valor do fenol, que se encontra na Tabela A. 2. Verifica-se que o desvio para mSchmidt é inferior que para o caso do modelo de Funazukuri, o que indica uma melhor aproximação dos valores com os experimentalmente obtidos, tal como discutido anteriormente devido à existência de um parâmetro de ajuste.

Tabela 11 – Resultados obtidos para os dados do fenol.

T (K)	D_{12}^{calc} Schmidt	D_{12}^{calc} mSchmidt ($10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$)	D_{12}^{exp} média
308.15	1.12	0.822	0.9544
313.15	1.21	0.883	0.8535
318.15	1.30	0.956	0.8628
323.15	1.40	1.03	1.094
328.15	1.50	1.10	1.495
333.15	1.61	1.18	0.8488

Tabela 12 – Valores de AARD obtidos para os dois modelos

NDP	σ_{vw} com ajuste(nm)	AARD Schmidt (%)	AARD mSchmidt (%)
6	0.714	32.79	14.91

V.2.5 Comparação dos modelos

Através dos resultados obtidos para todos os pontos da base de dados (ver Tabela A. 4), para cada caso individual e Tabela 13, (para o caso geral), podemos verificar que o modelo que melhor descreve os dados experimentais é DHB, contrariamente o pior modelo é o de Reddy-Doraiswamy.

Apesar de o modelo de DHB ser melhor é de notar que este necessita de dois parâmetros de ajuste, ao contrário do que acontece com a correlação mSchmidt que só recorre ao ajuste de um parâmetro. Os restantes modelos, Tyn-Calus, Reddy-Doraiswamy, Lysis-Ratcliff e mLysis-Ratcliff são puramente preditivos.

De modo geral os modelos hidrodinâmicos preditivos dão origem a piores resultados que o modelo de Schmidt, mesmo que este também seja preditivo. Para melhores resultados é necessário recorrer a modelos onde exista ajuste de parâmetros de sistema a sistema, caso do modelo DHB e mSchmidt, ou uma correção das dependências existentes e dos parâmetros globais para todos os sistemas, caso do modelo mLR.

Os erros globais podem ser consultados na Tabela 13.

**Tabela 13** – Tabela comparativa dos AARDs para cada modelo

Modelo	N sistemas	NDP	AARD (%)
DHB	161	4393	3.94
TC	161	4393	17.23
RD	161	4393	78.18
LR	161	4393	27.22
mLR sem <i>n</i> -alcanos	152	4348	9.97
mLR só <i>n</i> -alcanos	9	45	6.42
Schmidt	148	3902	8.54
mSchmidt	148	3902	4.20

VI. *Conclusões*

Neste trabalho realizaram-se medições experimentais e a modelação de coeficientes de difusão binária a diluição infinita de fenol em CO₂ supercrítico. Para a medição experimental recorreu-se ao método CIR, enquanto na modelação utilizaram-se modelos de literatura com diferentes abordagens e introduziram-se modificações em dois destes.

Antes de realizar as medições experimentais propriamente ditas efetuaram-se injeções de *n*-alcanos, de C₅ a C₉, em *n*-hexano com o objetivo de determinar com o máximo de exatidão o comprimento da coluna de difusão. Foi possível determinar um comprimento de 16.89m.

Seguidamente realizaram-se medições de difusividades de fenol em dióxido de carbono supercrítico com o objetivo de efetuar a sua comparação com valores da literatura para validar o método experimental. Para tal, escolheu-se uma gama de temperaturas (308.15 K a 333.15 K com intervalos de 5 K), a pressão fixa (197 bar) e dois valores de caudal volumétrico, 0.10 e 0.15 mL/min, que correspondem aos valores próximos dos limites inferior e superior do equipamento, garantindo a validade do método. Dos valores obtidos, consideraram-se validos os que se encontravam dentro das restrições recomendadas na literatura, com o erro do ajuste, $\varepsilon \leq 3\%$.

De seguida efetuou-se a modelação com equações de literatura, entre as quais uma equação do tipo de volume livre (DHB), três equações hidrodinâmicas (TC, RD e LR) e uma modificação de uma delas (mLR), proposta neste trabalho, e por último uma correlação publicada por Funazukuri baseada no modelo de esfera rígida e um melhoramento da mesma, também introduzida neste trabalho. Estes modelos foram aplicados a uma extensa base de dados, que inclui 161 sistemas e 4393 pontos, de diversos solutos (com diferente geometria, polaridade e grupos funcionais) em dióxido de carbono supercrítico. Dos valores finais de *AARD* verificou-se que os modelos que melhor descreveram a base de dados são os modelos DHB e a modificação da correlação do número de Schmidt (mSchmidt), com 3.94% e 4.20% respetivamente. Apesar destes valores próximos, o modelo DHB abrange mais sistemas mas também necessita de dois parâmetros ajustados ao invés do que acontece com o modelo mSchmidt que só necessita de ajustar um parâmetro. No lado oposto encontram-se os modelos de Reddy-Doraiswamy e Lusi-Ratcliff, com desvios de 78.18% e 27.22%, respetivamente, o que indica que estes modelos, apesar de preditivos, são os menos indicados para cálculo de difusividades em fluidos supercríticos.



VII. *Bibliografia*

- [1] K.K. Liong, P.A. Wells, N.R. Foster, Diffusion in Supercritical Fluids, *The Journal of Supercritical Fluids*, 4 (1991) 91-108.
- [2] Y.V. Tsekhanskaya, Diffusion of Naphthalene in Carbon Dioxide Near the Liquid-Gas Critical Point, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 45 (1971) 744.
- [3] Y.V. Tsekhanskaya, M.B. Iomtev, A method of measuring diffusion coefficients of solid substances in compressed gases, *Inzh.-Fiz. Zhur.*, 5 (1962) 24-30.
- [4] P.G. Debenedetti, R.C. Reid, Diffusion and mass transfer in supercritical fluids, *AIChE Journal*, 32 (1986) 2034-2046.
- [5] G. Knaff, E.U. Schlünder, Diffusion coefficients of naphthalene and caffeine in supercritical carbon dioxide, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 21 (1987) 101-105.
- [6] H. Higashi, Y. Iwai, Y. Arai, Comparison of molecular models used in molecular dynamics simulation for tracer diffusion coefficients of naphthalene and dimethylnaphthalene isomers in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 234 (2005) 51-55.
- [7] H. Higashi, Y. Iwai, Y. Nakamura, S. Yamamoto, Y. Arai, Correlation of diffusion coefficients for naphthalene and dimethylnaphthalene isomers in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 166 (1999) 101-110.
- [8] H. Higashi, Y. Iwai, T. Oda, K. Murai, Y. Arai, Diffusion Coefficients of Cetyl Alcohol in Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 38 (2005) 865-869.
- [9] H. Higashi, Y. Iwai, Y. Takahashi, H. Uchida, Y. Arai, Diffusion coefficients of naphthalene and dimethylnaphthalene in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 144 (1998) 269-278.
- [10] C.M.S. Silva, (1998), *Coeficientes de Difusão em Misturas Supercríticas*, Tese de doutoramento em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- [11] G. Taylor, Dispersion of Matter in Solvent Flowing Slowly Through a Tube, *Proceeding of Royal Society A*, 219 (1953) 186-203.
- [12] G. Taylor, The Dispersion of Matter in Turbulent Flow through a Pipe, *Proceeding of Royal Society A*, 223 (1954) 446-468.



- [13] G. Taylor, Conditions under Which Dispersion of a Solute in a Stream of Solvent can be Used to Measure Molecular Diffusion, *Proceeding of Royal Society A*, 225 (1954) 473-477.
- [14] R. Aris, On the Dispersion of a Solute in a Fluid Flowing through a Tube, *Proceeding of Royal Society A*, 235 (1956) 67-77.
- [15] I. Swaid, G.M. Schneider, Determination of Binary Diffusion Coefficients of Benzene and some Alkylbenzenes in Supercritical CO₂ Between 308 and 328 K in the Pressure Range 80 to 160 bar with Supercritical Fluid Chromatography (SFC), *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 83 (1979) 1130-1131.
- [16] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, USA, 1999.
- [17] O. Levenspiel, W.K. Smith, Notes of the Diffusion Type Model for Longitudinal Mixing of Fluids in Flow Chemical Engineering Science, 6 (1957) 227.
- [18] R.J. Nunge, T.-S. Lin, W.N. Gill, Laminar dispersion in curved tubes and channels, *Journal of Fluid Mechanics*, 51 (1972) 363-383.
- [19] J.M.H. Levelt Sengers, U.K. Deiters, U. Klask, P. Swidersky, G.M. Schneider, Application of the Taylor dispersion method in supercritical fluids, *International Journal of Thermophysics*, 14 (1993) 893-922.
- [20] J.A. Moulijn, R. Spijker, J.F.M. Kolk, Axial dispersion of gases flowing through coiled columns, *Journal of Chromatography A*, 142 (1977) 155-166.
- [21] A. Alizadeh, C.A. Nieto de Castro, W.A. Wakeham, The theory of the Taylor dispersion technique for liquid diffusivity measurements, *International Journal of Thermophysics*, 1 (1980) 243-284.
- [22] S.R. Springston, M. Novotny, Coiling-induced secondary flow in capillary supercritical fluid chromatography, *Analytical Chemistry*, 58 (1986) 2699-2704.
- [23] E.T. Van der Laan, Notes on the diffusion-type modeling for longitudinal mixing in flow, *Chemical Engineering Science*, 7 (1958) 187.
- [24] J.C. Giddings, S.L. Seager, Method for the Rapid Determination of Diffusion Coefficients. Theory and Application, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1 (1962) 277-283.
- [25] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Chromatography Impulse Response Technique with Curve Fitting to Measure Binary Diffusion Coefficients and Retention Factors using Polymer-Coated Capillary Columns, *Journal of Chromatography A*, 1035 (2004) 177-193.



- [26] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, N. Murooka, Measurements of Binary Diffusion Coefficients and Partition Ratios for Acetone, Phenol, α -Tocopherol, and β -Carotene in Supercritical Carbon Dioxide with a Poly(ethylene glycol)-Coated Capillary Column, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 4462-4469.
- [27] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Simultaneous determination of binary diffusion coefficients from multiple response curves by chromatographic measurements, *Journal of Chromatography A*, 1150 (2007) 105-111.
- [28] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Binary diffusion coefficients in supercritical fluids: Recent progress in measurements and correlations for binary diffusion coefficients, *The Journal of Supercritical Fluids*, 38 (2006) 201-210.
- [29] C.Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei, G.S. Wang, F.S. Lu, T. Sako, Applications of the chromatographic impulse response method in supercritical fluid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1250 (2012) 141-156.
- [30] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Measurements of binary diffusion coefficients for some low volatile compounds in supercritical carbon dioxide by input-output response technique with two diffusion columns connected in series, *Fluid Phase Equilibria*, 194 (2002) 1169-1178.
- [31] M.J.E. Golay, *Proceedings of the Second Symposium on Gas Chromatography*, Academic Press, Nova Iorque, 1958.
- [32] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Impulse response techniques to measure binary diffusion coefficients under supercritical conditions, *Journal of Chromatography A*, 1037 (2004) 411-429.
- [33] C.-C. Lai, C.-S. Tan, Measurement of Molecular Diffusion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide Using a Coated Capillary Column, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995) 674-680.
- [34] J. Kestin, K. Knierim, E.A. Mason, B. Najafi, S.T. Ro, M. Waldman, Equilibrium and Transport Properties of the Noble Gases and Their Mixtures at Low Density, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13 (1984) 229-303.
- [35] E. Bich, J. Millat, E. Vogel, The viscosity and thermal conductivity of pure monatomic gases from their normal boiling point up to 5000 K in the limit of zero density and at 0.101325 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 19 (1990) 1289-1305.
- [36] I. Medina, Determination of diffusion coefficients for supercritical fluids, *Journal of Chromatography A*, 1250 (2012) 124-140.
- [37] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, fourth ed., McGraw-Hill, New York, 1987.



- [38] E.I. Cussler, Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, Cambridge University Press, New York, 2009.
- [39] M.T. Tyn, W.F. Calus, Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 20 (1975) 106-109.
- [40] K.A. Reddy, L.K. Doraiswamy, Estimating Liquid Diffusivity, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 6 (1967) 77-79.
- [41] M.A. Lysis, C.A. Ratcliff, Diffusion in binary liquid mixtures at infinite dilution, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 46 (1968) 385-387.
- [42] C.M. Silva, H. Liu, Modelling of Transport Properties of Hard Sphere Fluids and Related Systems, and its Applications, in: A. Mulero (Ed.) *Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems*, Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 383-492.
- [43] J.H. Dymond, Corrected Enskog theory and the transport coefficients of liquids, *The Journal of Chemical Physics*, 60 (1974) 969-973.
- [44] A.J. Batschinski, Untersuchungen über die innere Reibung von Flüssigkeiten, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 84 (1913) 643-705.
- [45] J.H. Hildebrand, Motions of Molecules in Liquids: Viscosity and Diffusivity, *Science*, 174 (1971) 490-493.
- [46] T. Funazukuri, N. Wakao, in: Preprint for the AIChE 1993 Annual Meeting, St. Louis, 1993.
- [47] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Binary Diffusion Coefficients of Acetone in Carbon Dioxide at 308.2 and 313.2 K in the Pressure Range from 7.9 to 40 MPa, *International Journal of Thermophysics*, 21 (2000) 651-669.
- [48] Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi, *Supercritical Fluids: Molecular interactions, Physical properties and New applications*, Springer, Berlin, 2003.
- [49] T. Funazukuri, Y. Ishiwata, N. Wakao, Predictive correlation for binary diffusion coefficients in dense carbon dioxide, *AIChE Journal*, 38 (1992) 1761-1768.
- [50] A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (1964) 441-451.



- [51] A.L. Magalhães, P.F. Lito, F.A. Da Silva, C.M. Silva, Simple and accurate correlations for diffusion coefficients of solutes in liquids and supercritical fluids over wide ranges of temperature and density, *The Journal of Supercritical Fluids*, 76 (2013) 94-114.
- [52] A.L. Magalhães, F.A. Da Silva, C.M. Silva, Free-volume model for the diffusion coefficients of solutes at infinite dilution in supercritical CO₂ and liquid H₂O, *The Journal of Supercritical Fluids*, 74 (2013) 89-104.
- [53] P.F. Lito, A.L. Magalhães, J.R.B. Gomes, C.M. Silva, Universal model for accurate calculation of tracer diffusion coefficients in gas, liquid and supercritical systems, *Journal of Chromatography A*, 1290 (2013) 1-26.
- [54] C.R. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE Journal*, 1 (1955) 264-270.
- [55] W. Hayduk, B.S. Minhas, Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60 (1982) 295-299.
- [56] E.G. Scheibel, Correspondence. Liquid Diffusivities. Viscosity of Gases, *Industrial & Engineering Chemistry*, 46 (1954) 2007-2008.
- [57] R. Feist, G.M. Schneider, Determination of binary diffusion coefficients of benzene, phenol, naphthalene and caffeine in supercritical CO₂ between 308 and 933 K in the pressure range 90 to 160 bar with supercritical fluid chromatography (SFC), *Separation Science and Technology*, 17 (1982) 261-270.
- [58] T. Wells, N.R. Foster, R.P. Chaplin, Diffusion of phenylacetic acid and vanillin in supercritical carbon dioxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31 (1992) 927-934.
- [59] Y.H. Zhao, M.H. Abraham, A.M. Zissimos, Fast Calculation of van der Waals Volume as a Sum of Atomic and Bond Contributions and Its Application to Drug Compounds, *The Journal of Organic Chemistry*, 68 (2003) 7368-7373.
- [60] M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group, *The Journal of Physical Chemistry A*, 113 (2009) 5806-5812.
- [61] C.Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei, Binary diffusion coefficients and retention factors for polar compounds in supercritical carbon dioxide by chromatographic impulse response method, *The Journal of Supercritical Fluids*, 37 (2006) 359-366.
- [62] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Measurement of binary diffusion coefficient from impulse response curve having extremely low absorbance intensity under supercritical condition by noise elimination technique, *Fluid Phase Equilibria*, 220 (2004) 181-188.



- [63] C.Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei, Chromatographic impulse response technique with curve fitting to measure binary diffusion coefficients and retention factors using polymer-coated capillary columns, *Journal of Chromatography A*, 1035 (2004) 177-193.
- [64] C.Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei, Reliability of binary diffusion coefficients determined from tailing response curves measured by the Taylor dispersion method in the near critical region, *The Journal of Supercritical Fluids*, 44 (2008) 294-300.
- [65] C.Y. Kong, Y.Y. Gu, M. Nakamura, T. Funazukuri, S. Kagei, Diffusion coefficients of metal acetylacetonates in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 297 (2010) 162-167.
- [66] C.Y. Kong, K. Watanabe, T. Funazukuri, Diffusion coefficients of phenylbutazone in supercritical CO₂ and in ethanol, *Journal of Chromatography A*, 1279 (2013) 92-97.
- [67] K.S. Pitzer, D.R. Schreiber, Improving equation-of-state accuracy in the critical region; equations for carbon dioxide and neopentane as examples, *Fluid Phase Equilibria*, 41 (1988) 1-17.
- [68] V.V. Altunin, M.A. Sakhabetdinov, Viscosity of liquid and gaseous carbon dioxide at temperatures 220-1300 K and pressure up to 1200 bar, *Teploenergetika*, 8 (1972) 85-89.
- [69] K.G. Joback, (1984), A unified approach to physical property estimation using multivariate statistical techniques, Tese de doutoramento em Engenharia Química. Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.
- [70] K.G. Joback, R.C. Reid, Estimation of pure-component properties from group-contributions, *Chemical Engineering Communications*, 57 (1987) 233 - 243.
- [71] G.R. Somayajulu, Estimation procedures for critical constants, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 34 (1989) 106-120.
- [72] K.M. Klineciewicz, R.C. Reid, Estimation of critical properties with group contribution methods, *AIChE Journal*, 30 (1984) 137-142.
- [73] D. Ambrose, Correlation and Estimation of Vapour-liquid Critical Properties: I, Critical Temperatures of Organic Compounds, National Physical Laboratory, 1978.
- [74] D. Ambrose, Correlation Estimation of Vapour-liquid Critical Properties: II, Critical Pressures and Critical Volumes of Organic Compounds, National Physical Laboratory, 1979.
- [75] X. Wen, Y. Qiang, A new group contribution method for estimating critical properties of organic compounds, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 6245-6250.



- [76] L. Constantinou, R. Gani, New group contribution method for estimating properties of pure compounds, *AIChE Journal*, 40 (1994) 1697-1710.
- [77] A.L. Magalhães, S.P. Cardoso, B.R. Figueiredo, F.A. Da Silva, C.M. Silva, Revisiting the Liu-Silva-Macedo model for tracer diffusion coefficients of supercritical, liquid, and gaseous systems, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 7697-7700.
- [78] Y. Shi, J. Lu, Correlation of Infinite-Dilution Diffusion Coefficients in Supercritical Fluids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 9542-9547.
- [79] C.L. Yaws, *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*, William Andrew Inc., New York, 2008.
- [80] C.L. Yaws, *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals* McGraw-Hill Professional, New York, 1998.
- [81] D. Ambrose, Correlation and Estimation of Vapour-Liquid Critical Properties. II: Critical Pressure and Critical Volume, in: *NPL Technical Report. Chem. 92, Nat. Physical Lab., Teddington, UK, 1979.*
- [82] H. Liu, E. Ruckenstein, A Predictive Equation for the Tracer Diffusion of Various Solutes in Gases, Supercritical Fluids, and Liquids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 5488-5500.
- [83] I. ChemZoo, ChemSpider - Building community for chemists, in, 2007.
- [84] R.H. Perry, D.W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th ed., McGraw-Hill Professional, New York, 2008.
- [85] L. Hangzhou Weeqoo Technology Co., LookChem.com - Look for Chemicals, in, Hangzhou 2008.
- [86] Molecular Design LAB. (Dept. of Chemical Engineering), Korea Thermophysical Properties Data Bank (KDB) in, Korea University, 1995.
- [87] AIChE, Design Institute for Physical Properties (DIPPR), in, 2006.
- [88] AspenTech., *Aspen Physical Property System - Physical Property Methods*, in, Aspen Technology, Inc., Cambridge, MA, 2007.
- [89] M.T. Tyn, W.F. Calus, Estimating liquid molar volume, *Processing*, 21 (1975) 16-17.



VIII. Apêndice

Tabela A. 1 – Base de dados das propriedades das substâncias puras

Substância	Fórmula	Número CAS	<i>M</i> (g/mol)	<i>T_c</i> (K)	<i>P_c</i> (bar)	<i>V_c</i> (cm ³ /mol)	<i>T_{bp}</i> (K)	<i>V_{bp}</i> (cm ³ /mol) ^a
Acetona ^a	C ₃ H ₆ O	67-64-1	58.08	508.10	47.00	209.00	329.20	76.98
Acridina ^b	C ₁₃ H ₉ N	260-94-6	179.22	905.00	36.40	543.00	619.15	209.37
Adamantonona ^c	C ₁₀ H ₁₄ O	700-58-3	150.22	759.15	31.55	368.22	519.85	76.98
Alilbenzeno ^d	C ₉ H ₁₀	300-57-2	118.18	639.86	33.50	419.80	429.16 ^d	159.88
Anilina ^a	C ₆ H ₇ N	62-53-3	93.13	699.00	53.10	274.00	457.60	102.24
Anisol ^b	C ₇ H ₈ O	100-66-3	108.14	641.65	41.75	337.00	426.73	127.00
Antraceno ^f	C ₁₄ H ₁₀	120-12-7	178.23	873.00	29.00	554.00	615.18	213.82
Ácido araquidónico (AA) ^g	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	506-32-1	304.47	1013.42	12.74	1093.20	819.15 ^d	435.92
Éster etílico do AA ^h	C ₂₂ H ₃₆ O ₂	1808-26-0	332.53	960.63	11.31	1195.26	777.62 ^d	478.66
Éster etílico do ácido behênico ^h	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	5908-87-2	368.64	984.94	9.15	1394.66	806.74 ^d	562.66
Benzeno ^a	C ₆ H ₆	71-43-2	78.11	562.20	48.90	259.00	353.20	96.38
Ácido benzoico ^a	C ₇ H ₆ O ₂	65-85-0	122.12	752.00	45.60	341.00	523.00	128.58
Acetato de benzilo ^c	C ₉ H ₁₀ O ₂	140-11-4	150.18	699.00	31.80	449.00	486.65	171.55
Benzilacetona ^d	C ₁₀ H ₁₂ O	2550-26-7	148.20	722.51	31.20	500.50	506.66 ^d	192.23
Bifenil ^a	C ₁₂ H ₁₀	92-52-4	154.21	789.00	38.50	502.00	529.30	192.83
2-Bromoanisol ^d	C ₇ H ₇ BrO	578-57-4	187.04	737.58	40.04	378.05	489.16 ^d	143.26
Bromobenzeno ^a	C ₆ H ₅ Br	108-86-1	157.01	670.00	45.20	324.00	429.20	121.87
2-Butanona ^a	C ₄ H ₈ O	78-93-3	72.11	536.80	42.10	267.00	352.70	99.50
N-(4-metoxibenzilideno)- -4- <i>n</i> -butilnilina ^c	C ₁₈ H ₂₁ NO	26227-73-6	267.37	677.05	21.33	592.93	677.05	229.59
<i>n</i> -Butilbenzeno ^a	C ₁₀ H ₁₄	104-51-8	134.22	660.50	28.90	497.00	456.50	190.82



Substância	Fórmula	Número CAS	<i>M</i> (g/mol)	<i>T_c</i> (K)	<i>P_c</i> (bar)	<i>V_c</i> (cm ³ /mol)	<i>T_{bp}</i> (K)	<i>V_{bp}</i> (cm ³ /mol) ^q
<i>tert</i> -Butilbenzeno ^a	C ₁₀ H ₁₄	98-06-6	134.22	660.00	29.60	492.00 ^b	442.30	188.81
Éster etílico do ácido butírico ⁱ	C ₆ H ₁₂ O ₂	105-54-4	116.20	579.00	31.40	400.00	393.15 ⁱ	151.99
Cafeína ⁱ	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	58-08-2	194.20	855.60	41.50	488.00	451.15 ⁱ	187.20
Éster etílico do ácido cáprico ⁱ	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	110-38-3	200.00	699.30	17.88	733.50	514.65 ^b	286.94
Éster etílico do ácido caprílico ⁱ	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	106-32-1	172.30	655.70	21.18	621.50	480.15 ⁱ	241.20
Dióxido de carbono ^a	CO ₂	124-38-9	44.01	304.10	73.80	93.90	194.70 ^e	33.28
β -Caroteno ^g	C ₄₀ H ₅₆	7235-40-7	536.88	1450.76	6.90	1934.95	1209.38 ^d	793.00
<i>L</i> -Carvona ^j	C ₁₀ H ₁₄ O	6485-40-1	150.22	709.40	26.30	504.65	507.92	193.90
Clorobenzeno ^a	C ₆ H ₅ Cl	108-90-7	112.56	632.40	45.20	308.00	404.90	115.57
Criseno ^f	C ₁₈ H ₁₂	218-01-9	228.29	979.00	23.90	690.00	714.15	269.13
Citral ^g	C ₁₀ H ₁₆ O	5392-40-5	152.24	692.70	23.15	591.00	502.20 ^k	228.81
Acetilacetato do cobalto(III) ^c	C ₁₅ H ₂₁ CoO ₆	21679-46-9	356.26	573.48	2.52	640.95	423.15 ^m	249.11
Trifluoroacetilacetato do cobre(II) ^c	C ₁₀ H ₈ CuF ₆ O ₄	14324-82-4	369.70	412.85	20.63	441.13	299.15 ⁱ	168.40
Dibenzo-24-coroa-8 ^g	C ₂₄ H ₃₂ O ₈	14174-09-5	448.51	1396.77	15.80	1174.35	1111.44 ^d	469.89
15-coroa-5 ^g	C ₁₀ H ₂₀ O ₅	33100-27-5	220.27	876.80	28.72	548.75	625.60 ^d	211.69
Cicloheptanona ^c	C ₇ H ₁₂ O	502-42-1	112.17	671.19	36.86	297.87	453.15	297.87
<i>n</i> -Decano ^a	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	142.29	617.70	21.20	603.00	447.30	233.68
Éter dibenzílico ^f	C ₁₄ H ₁₄ O	103-50-4	198.27	777.00	25.60	608.00	561.45	235.71
1,2-Diclorobenzeno ^a	C ₆ H ₄ Cl ₂	95-50-1	147.00	729.00	41.00	360.00	452.00	136.10
1,3-Diclorobenzeno ^f	C ₆ H ₄ Cl ₂	541-73-1	147.00	683.95	40.70	351.00	446.23	132.53
<i>p</i> -Diclorobenzeno ^f	C ₆ H ₄ Cl ₂	106-46-7	147.00	684.75	40.70	351.00	447.21	132.53
Éter dietílico ^a	C ₄ H ₁₀ O	60-29-7	74.12	466.70	36.40	280.00	307.60	104.58
1,2-Dietilbenzeno ^f	C ₁₀ H ₁₄	135-01-3	134.22	668.00	28.80	502.00	456.61	192.83
1,4-Dietilbenzeno ^f	C ₁₀ H ₁₄	105-05-5	134.22	657.96	28.03	497.00	456.94	190.82
Éter Diisopropílico ^a	C ₆ H ₁₄ O	108-20-3	102.18	500.30	28.80	386.00	341.70	146.42
2,3-Dimetilanilina ^d	C ₈ H ₁₁ N	87-59-2	121.18	717.00	36.30	400.38	494.66 ^d	152.14



Substância	Fórmula	Número CAS	M (g/mol)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	T_{bp} (K)	V_{bp} (cm ³ /mol) ^q
2,6-Dimetilanilina ⁿ	C ₈ H ₁₁ N	87-62-7	121.18	722.00	42.00	400.38 ^c	491.05	152.14
1,1-Dimetilferroceno ^c	C ₁₂ H ₁₄ Fe	1291-47-0	214.09	514.45	27.41	400.64	353.55 ⁱ	152.24
2,6-Dimetilnaftaleno ^f	C ₁₂ H ₁₂	581-42-0	156.23	777.00	31.70	520.00	535.15	200.09
2,4-Dimetilfenol ^a	C ₈ H ₁₀ O	105-67-9	122.17	707.60	44.00 ^e	390.00 ^e	484.10	148.01
Dioléina ^b	C ₃₉ H ₇₂ O ₅	2465-32-9	621.99	1025.00	7.92	2150.00	920.00	885.61
1,3-Divinilbenzeno ^f	C ₁₀ H ₁₀	108-57-6	130.19	692.00	31.20	440.00	472.65	167.95
Ácido docosa-hexaenoico (DHA) ^h	C ₂₂ H ₃₂ O ₂	6217-54-5	328.49	1075.45	12.41	1148.05	873.23 ^d	458.86
Éster etílico do DHA ^h	C ₂₄ H ₃₆ O ₂	84494-72-4	356.55	1023.28	10.84	1262.06	831.70 ^d	506.73
Éster metílico do DHA ^h	C ₂₃ H ₃₄ O ₂	28061-46-3	342.52	999.34	11.41	1206.56	808.82 ^d	483.40
<i>n</i> -Dodecano ^a	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	170.34	658.20	18.20	713.00	489.50	278.54
Ácido eicosapentaenoico (EPA) ^h	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	10417-94-4	302.46	1020.90	13.47	1059.15	823.31 ^d	421.70
Éster etílico do EPA ^h	C ₂₂ H ₃₄ O ₂	84494-70-2	330.51	968.16	11.67	1173.16	781.78 ^d	469.39
Éster metílico do EPA ^h	C ₂₁ H ₃₂ O ₂	2734-47-6	316.48	890.55	11.90	1187.03	758.90 ^d	475.20
Etanol ^a	C ₂ H ₆ O	64-17-5	46.07	513.90	61.40	167.10	351.40	60.89
Acetato de etilo ^a	C ₄ H ₈ O ₂	141-78-6	88.11	523.20	38.30	286.00	350.30	106.93
Etilbenzeno ^a	C ₈ H ₁₀	100-41-4	106.17	617.20	36.00	374.00	409.30	141.65
Benzoato de etilo ^a	C ₉ H ₁₀ O ₂	93-89-0	150.18	668.70	23.20	489.00 ^c	485.90 ^e	187.60
2-Etiltolueno ^a	C ₉ H ₁₂	611-14-3	120.20	651.00	30.40	460.00	438.30	175.96
3-Etiltolueno ^a	C ₉ H ₁₂	620-14-4	120.20	637.00	28.40	490.00	434.50	188.01
4-Etiltolueno ^a	C ₉ H ₁₂	622-96-8	120.20	640.00	29.40	470.00	435.20	179.97
Eugenol ^d	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-53-0	164.20	735.31	33.52	447.23	526.36 ^d	170.84
Ferroceno ^c	C ₁₀ H ₁₀ Fe	102-54-5	186.04	786.27	32.07	317.77	522.15 ^m	119.42
2-Fluoroanisol ^d	C ₇ H ₇ FO	321-28-8	126.13	644.81	38.11	328.87	427.66 ^d	123.79
Fluorobenzeno ^a	C ₆ H ₅ F	462-06-6	96.10	560.10	45.50	269.00	357.90	100.28
3-Fluorofenol ^g	C ₆ H ₅ FO	372-20-3	112.10	665.54	54.83	339.60	443.25 ^d	128.03
Geraniol ^g	C ₁₀ H ₁₈ O	106-24-1	154.25	688.44	25.78	571.30	528.46 ^d	220.82



Substância	Fórmula	Número CAS	<i>M</i> (g/mol)	<i>T_c</i> (K)	<i>P_c</i> (bar)	<i>V_c</i> (cm ³ /mol)	<i>T_{bp}</i> (K)	<i>V_{bp}</i> (cm ³ /mol) ^q
<i>n</i> -Heptano ^a	C ₇ H ₁₆	142-82-5	100.21	540.30	27.40	432.00	371.60	164.75
2-Heptanona ^a	C ₇ H ₁₄ O	110-43-0	114.19	611.5	34.40	421.00	424.20	140.68
4-Heptanona ^f	C ₇ H ₁₄ O	123-19-3	114.188	595.31	29.96	433.50	416.67	140.63
Hexaclorobenzeno ^f	C ₆ Cl ₆	118-74-1	284.78	825.00	28.50	526.00	582.55	202.51
1-Hexadeceno ^o	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	224.43	722.00	14.80	933.00	558.02	369.22
1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetilacetona (HFA) ^h	C ₅ H ₂ F ₆ O ₂	1552-22-1	208.06	569.07	27.17	406.05	410.70 ^d	154.40
<i>n</i> -Hexano ^a	C ₆ H ₁₄	110-54-3	86.18	507.50	30.10	370.00	341.90	140.06
Iodobenzeno ^a	C ₆ H ₅ I	591-50-4	204.01	721.00	45.20	351.00	461.60	132.53
<i>D</i> -Limoneno ^f	C ₁₀ H ₁₆	138-86-3	136.24	660.00	27.50	524.00	449.65	201.70
Linalol ^g	C ₁₀ H ₁₈ O	78-70-6	154.25	645.80	25.95	558.00	472.00 ^k	215.44
Ácido linoleico ^b	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	60-33-3	280.45	775.00	14.10	990.00	628.00	392.89
Éster metílico do ácido linoleico ^h	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	112-63-0	294.48	870.78	12.54	1070.95	700.66	426.22
α-Ácido linolênico ^b	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	463-40-1	278.44	780.00	14.40	1070.00	632.00	426.23
γ-Ácido linolênico ^h	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	506-26-3	278.44	958.98	14.17	992.35	769.23 ^d	393.87
Éster etílico do γ-ácido linolênico ^c	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	1191-41-9	306.48	937.02	17.56	797.37	663.73	345.00
Éster metílico do γ-ácido linolênico ^h	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	16326-32-2	292.46	882.79	12.92	1050.86	704.82	418.24
<i>L</i> -Mentona ^k	C ₁₀ H ₁₈ O	14073-97-3	154.25	699.44	25.30	525.24	499.40	202.20
Metanol ^a	CH ₄ O	67-56-1	32.04	512.60	80.90	118.00	337.70	42.28
2-Metilanisol ^d	C ₈ H ₁₀ O	578-58-5	122.17	648.79	35.60	371.70	444.16 ^d	140.74
4-Metilanisol ^d	C ₈ H ₁₀ O	104-93-8	122.17	655.36	35.60	371.70	448.66 ^d	140.74
1-Metilnaftaleno ^o	C ₁₁ H ₁₀	90-12-0	142.20	772.00	36.00	465.00	517.83	117.97
Monoleína ^b	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	111-03-5	356.55	885.00	12.40	1210.00	714.00	484.85
Éster etílico do ácido mirístico ^h	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	124-06-1	256.43	789.35	13.89	950.66	623.70 ^d	376.54
Ácido mirístoleico ^g	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	544-64-9	226.36	854.23	16.97	819.90	669.39 ^d	322.45
Éster etílico do ácido mirístoleico ^g	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	56219-06-8	240.39	777.79	15.26	876.45	604.98 ^d	345.80



Substância	Fórmula	Número CAS	M (g/mol)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	T_{bp} (K)	V_{bp} (cm ³ /mol) ^q
Naftaleno ^a	C ₁₀ H ₈	91-20-3	128.17	748.40	40.50	413.00	491.10	157.17
1-Naftol ^f	C ₁₀ H ₈ O	90-15-3	144.17	802.00	47.37	375.50	561.15	142.24
2-Naftol ⁱ	C ₁₀ H ₈ O	135-19-3	144.17	811.40	47.40	375.50	558.65 ⁱ	142.24
2-Nitroanisol ^f	C ₇ H ₇ NO ₃	91-23-6	153.14	782.00	37.60	422.00	546.15	160.76
Nitrobenzeno ^f	C ₆ H ₅ NO ₂	98-95-3	123.11	719.00	44.00	349.00	483.95	131.74
3-Nitrotolueno ^f	C ₇ H ₇ NO ₂	99-08-1	137.14	734.00	38.00	441.00	505.00	168.35
<i>n</i> -Nonano ^a	C ₉ H ₂₀	111-84-2	128.26	594.60	22.90	548.00	424.00	211.39
2-Nonanona ^f	C ₉ H ₁₈ O	821-55-6	142.24	644.29	24.53	545.50	346.95	173.95
5-Nonanona ^b	C ₉ H ₁₈ O	502-56-7	142.24	640.00	23.20	560.00	461.60	174.00
<i>n</i> -Octano ^a	C ₈ H ₁₈	111-65-9	114.23	568.80	24.90	492.00	398.80	188.81
Ácido oleico ^b	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	112-80-1	282.47	781.00	13.90	1000.00	633.00	397.05
Éster etílico do ácido oleico ^g	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	111-62-6	310.52	891.97	11.38	1154.20	719.38 ^d	461.44
Éster metílico do ácido oleico ^g	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	112-62-9	296.49	868.65	12.01	1098.65	696.50 ^d	438.19
Acetilacetato de paládio(II) ^c	C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Pd	14024-61-4	304.64	651.12	4.13	435.41	573.15 ^m	166.11
Éster etílico do ácido palmítico ^h	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	628-97-7	284.48	835.62	12.36	1061.66	669.46 ^d	422.74
<i>n</i> -Pentano ^a	C ₅ H ₁₂	109-66-0	72.15	469.70	33.70	304.00	309.20	114.00
2-Pentanona ^a	C ₅ H ₁₀ O	107-87-9	86.13	561.10	36.90	301.00	375.40	112.82
3-Pentanona ^a	C ₅ H ₁₀ O	96-22-0	86.13	561.00	37.30	336.00	375.10	126.60
2;4-Dimetil-3-pentanona ^b	C ₇ H ₁₄ O	565-80-0	114.19	576.00	30.20	416.00	397.55	142.56
2;2;4;4-Tetrametil-3-pentanona ^c	C ₉ H ₁₈ O	815-24-7	142.24	627.19	30.28	407.72	425.35	155.06
<i>n</i> -Pentilbenzeno ^f	C ₁₁ H ₁₆	538-68-1	148.25	679.90	26.04	550.00	478.61	212.20
Fenantreno ^a	C ₁₄ H ₁₀	85-01-8	178.23	873.00	29.00 ^e	554.00	613.00	213.82
Fenol ^a	C ₆ H ₆ O	108-95-2	94.11	694.20	61.30	229.00	455.00	84.71
Ácido fenilacético ^g	C ₈ H ₈ O ₂	103-82-2	136.15	783.55	38.50	422.60	554.63 ^d	161.00
Fenilacetileno ^f	C ₈ H ₆	536-74-3	102.14	655.43	44.03	337.50	418.36	127.20
1-Fenildodecano ^f	C ₁₈ H ₃₀	123-01-3	246.44	774.26	15.79	1000.00	600.76	397.05



Substância	Fórmula	Número CAS	<i>M</i> (g/mol)	<i>T_c</i> (K)	<i>P_c</i> (bar)	<i>V_c</i> (cm ³ /mol)	<i>T_{bp}</i> (K)	<i>V_{bp}</i> (cm ³ /mol) ^q
1-Feniletanol ^d	C ₈ H ₁₀ O	98-85-1	122.17	675.30	40.60	392.15	478.16 ^d	148.86
2-Feniletanol ^f	C ₈ H ₁₀ O	60-12-8	122.17	684.00	39.20	387.00	492.05	146.81
Acetato de 2-feniletilo ^d	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	103-45-7	164.10	712.23	30.12	524.15	505.16 ^d	201.76
1-Fenilhexano ^f	C ₁₂ H ₁₈	1077-16-3	162.28	698.00	23.80	618.00	499.26	239.77
Fenilmetanol ^a	C ₇ H ₈ O	100-51-6	108.14	720.20	44.00	335.00 ^e	478.60	126.21
1-Feniloctano ^f	C ₁₄ H ₂₂	2189-60-8	190.33	729.00	20.20	703.00	537.55	274.44
Acetato de 3-fenilpropilo ^d	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	122-72-5	178.30	718.70	27.23	580.37	518.16 ^d	224.50
α -Pino ^f	C ₁₀ H ₁₆	80-56-8	136.24	632.00	27.60	504.00	429.29	193.64
β -Pino ^f	C ₁₀ H ₁₆	127-91-3	136.24	643.00	27.60	506.00	439.19	194.44
2-Fenil-1-propanol ^d	C ₉ H ₁₂ O	1123-85-9	136.20	662.02	36.90	443.23	476.16 ^d	169.24
3-Fenil-1-propanol ^d	C ₉ H ₁₂ O	122-97-4	136.20	702.30	36.40	455.45	508.16 ^d	174.14
1-Propanol ^a	C ₃ H ₈ O	71-23-8	60.10	536.80	51.70	219.00	370.30	80.84
2-Propanol ^a	C ₃ H ₈ O	67-63-0	60.10	508.30	47.60	220.00	355.40	81.23
<i>i</i> -Propilbenzeno ^a	C ₉ H ₁₂	98-82-8	120.20	631.10	32.10	427.70 ^e	425.60	163.03
<i>n</i> -Propilbenzeno ^a	C ₉ H ₁₂	103-65-1	120.20	638.20	32.00	440.00	432.40	167.95
Pireno ^c	C ₁₆ H ₁₀	129-00-0	202.26	936.00	26.10	630.00	667.95	244.65
Esqualeno ^c	C ₃₀ H ₅₀	111-02-4	410.72	974.94	13.23	1128.14	702.45 ⁱ	450.53
Éster etílico do ácido esteárico ^o	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	111-61-5	312.53	777.90	10.19	1380.00	629.30	556.47
Estireno ^a	C ₈ H ₈	100-42-5	104.15	647.00	39.90	352.00 ^e	418.30	132.93
<i>n</i> -Tetradecano ^a	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	198.39	693.00	14.40	830.00	526.70	326.62
Tetrahidrofurano ^a	C ₄ H ₈ O	109-99-9	72.11	540.10	51.90	224.00	338.00	82.78
Tenoiltrifluoroacetona (TTA) ^c	C ₈ H ₅ F ₃ O ₂ S	326-91-0	222.18	838.69	26.32	428.15	584.42 ⁱ	163.21
α -Tocoferol ^p	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	59-02-9	430.71	964.30	10.80	1720.00	787.80	700.94
Tolueno ^a	C ₇ H ₈	108-88-3	92.14	591.80	41.00	316.00	383.80	118.72
Triaraquidônico ^c	C ₆₃ H ₉₈ O ₆	23314-57-0	951.45	1499.66	6.51	2341.53	1135.95 ⁱ	968.46
Trierucina ^c	C ₆₉ H ₁₂₈ O ₆	2752-99-0	1053.75	1549.28	5.62	2832.93	1182.75 ⁱ	1182.46



Substância	Fórmula	Número CAS	M (g/mol)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	T_{bp} (K)	V_{bp} (cm ³ /mol) ^q
Trifluoroacetilacetona (TFA) ^h	C ₅ H ₅ F ₃ O ₂	367-57-7	154.09	594.02	32.89	365.58	416.12 ^d	138.31
1,3,5-Trimetilbenzeno ^a	C ₉ H ₁₂	108-67-8	120.20	637.30	31.30	433.00 ^e	437.90	165.15
Trinervonina ^c	C ₇₅ H ₁₄₀ O ₆	81913-24-8	1137.91	1601.10	5.20	3081.54	1229.05 ⁱ	129.44
Trioleína ^b	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	122-32-7	885.43	1640.00	4.70	3090.00	1200.00	1295.15
Ubiquinona CoQ10 ^c	C ₅₉ H ₉₀ O ₄	303-98-0	863.34	1522.50	7.09	2146.17	1142.15 ⁱ	883.95
<i>n</i> -Undecano ^a	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	156.31	638.80	19.70	660.00	469.10	256.88
6-Undecanona ^b	C ₁₁ H ₂₂ O	927-49-1	170.30	678.01	20.46	675.50	501.15	207.00
Vanilina ^f	C ₈ H ₈ O ₃	121-33-5	152.15	777.00	40.10	415.00	558.00	157.96
Vitamina K ₁ ^g	C ₃₁ H ₄₆ O ₂	84-80-0	452.71	1329.54	8.58	1620.20	1099.02 ^d	658.37
Vitamina K ₃ ^g	C ₁₁ H ₈ O ₂	58-27-5	172.18	893.85	31.96	537.20	638.20 ^d	207.03
<i>m</i> -Xileno ^a	C ₈ H ₁₀	108-38-3	106.17	617.10	35.40	376.00	412.30	142.44
5- <i>tert</i> -Butil- <i>m</i> -xileno ^d	C ₁₂ H ₁₈	98-19-1	162.28	684.85	23.90	591.75	480.16 ^d	229.11
<i>p</i> -Xileno ^a	C ₈ H ₁₀	106-42-3	106.17	616.20	35.10	379.00	411.50	143.63

^aRetirado de Reid et al. [37]; ^bRetirado de Yaws, 2008 [79]; ^cEstimado pelo método de Klinecicz [37, 72]; ^dMédia dos valores pelos métodos de Joback [37, 69, 70] e Wen-Qiang [75]; ^eEstimado pelo método de Joback [37, 69, 70]; ^fRetirado de Yaws, 1998 [80]; ^gMédia dos valores pelos métodos de Joback [37, 69, 70] e Ambrose [37, 73, 81]; ^hMédia dos valores pelos métodos de Joback [37, 69, 70] e Somayajulu [71]; ⁱRetirado de Table 4 of Liu and Ruckenstein [82]; ^jRetirado da base de dados de ChemSpider [83]; ^kMédia dos valores pelos métodos de Joback [37, 69, 70] e Constantinou-Gani [76]; ^lRetirado de Perry and Green [84]; ^mRetirado de LookChem [85]; ⁿRetirado de Korea Thermophysical Properties Data Bank (KDB) [86]; ^oRetirado da base de dados de DIPPR[87]; ^pRetirado da base de dados do ASPEN[88]; ^qEstimado pela expressão de Tyn-Calus [89].

**Tabela A. 2** – Valores dos diâmetros de van der Waals e D_{12} correspondentes para a base de dados para o modelo Schmidt.

Soluto	NDP	$\sigma_{vW}(\text{nm})$	AARD (%)
Acetona	214	0.503	4.59
Acridina	6	0.668	10.34
Adamantanona	8	0.700	32.72
Anilina	15	0.560	39.79
Anisol	15	0.590	8.80
Antraceno	22	0.677	3.68
Ácido araquidónico	75	0.882	3.57
AA-EE	48	0.909	5.80
Éster etílico do ácido behênico	17	0.943	6.52
Benzeno	249	0.537	7.55
Ácido benzóico	35	0.601	9.13
Acetato de benzilo	15	0.656	6.57
Benzilacetona	15	0.669	9.68
Bifenil	24	0.665	4.20
2-bromoanisol	15	0.623	8.03
Bromobenzeno	21	0.577	4.41
2-butanona	40	0.543	2.44
N-(4-metoxibenzilideno)- -4- <i>n</i> -butilanilina	5	0.577	11.59
<i>n</i> -Butilbenzeno	15	0.807	22.48
<i>tert</i> -Butilbenzeno	15	0.660	2.60
Éster etílico do ácido butírico	16	0.660	7.13
Cafeína	25	0.583	36.07
Éster etílico do ácido cáprico	16	0.704	7.72
Éster etílico do ácido caprílico	16	0.763	9.04
β -Caroteno	90	1.078	3.41
<i>L</i> -Carvona	27	0.687	4.31
Clorobenzeno	21	0.569	4.91
Criseno	4	0.729	4.98
Citral	15	0.704	3.94
15-Coroa-5	29	0.741	9.10
Dibenzo-24-coroa-8	28	0.929	3.29
Cicloheptanona	8	0.618	7.36
<i>n</i> -Decano	5	0.703	28.57
Éter dibenzílico	15	0.722	7.96
1;2-Diclorobenzeno	15	0.597	6.28
1;3-Diclorobenzeno	4	0.597	12.01
<i>p</i> -Diclorobenzeno	13	0.597	9.31
Éter dietílico	17	0.549	13.59
1;2-Dietilbenzeno	15	0.660	3.19
1;4-Dietilbenzeno	15	0.660	2.67
Éter diisopropílico	15	0.614	7.67
2;3-Dimetilaniline	15	0.623	20.64



Soluto	NDP	$\sigma_{vW}(\text{nm})$	AARD (%)
2;6-Dimetilaniline	15	0.623	15.85
2;6-Dimetilnaftaleno	6	0.669	6.89
2;4-Dimetilfenol	15	0.620	12.54
Dioleína	9	1.110	7.87
1;3-Divinilbenzeno	15	0.652	2.97
DHA	63	0.905	3.97
Éster etílico do DHA	65	0.909	4.10
<i>n</i> -Dodecano	5	0.745	30.57
EPA	55	0.880	2.64
EPA-EE	48	0.907	6.35
Etanol	24	0.463	12.02
Acetato de etilo	16	0.562	16.22
Etilbenzeno	15	0.605	2.25
Benzoato de etilo	15	0.656	6.68
2-Etiltolueno	15	0.633	11.36
3-Etiltolueno	15	0.633	11.91
4-Etiltolueno	15	0.633	14.30
Eugenol	15	1.503	64.71
2-Fluoroanisol	15	0.600	9.96
Fluorobenzeno	15	0.568	13.74
3-Fluorofenol	4	0.568	22.31
Geraniol	4	0.707	13.76
<i>n</i> -Heptano	5	0.628	19.22
2-Heptanona	11	0.638	26.95
4-Heptanona	9	0.638	32.42
1-Hexadeceno	11	0.814	9.91
HFA	15	0.650	11.51
<i>n</i> -Hexano	5	0.599	13.72
<i>D</i> -Limoneno	15	0.679	5.47
Linalol	15	0.707	6.15
Ácido linoleico	71	0.843	4.03
Éster metílico do ácido linoleico	21	0.872	370
γ -Ácido linolênico	142	0.855	3.37
Éster etílico do γ -Ácido linolênico	41	0.884	10.55
Éster metílico do γ -Ácido linolênico	52	0.870	7.68
<i>L</i> -Mentona	23	0.694	3.14
Metanol	10	0.404	18.07
2-Metilanisol	15	0.620	9.46
4-Metilanisol	15	0.620	17.34
1-Metilnaftaleno	11	0.643	20.57
Monoleína	11	0.901	5.23
Éster etílico do ácido mirístico	16	0.831	4.46
Ácido miristoléico	42	0.795	6.11
Éster etílico do ácido mirostoleico	81	0.812	9.50
Naftaleno	114	0.661	10.89
1-Naftol	11	0.630	10.14



Soluto	NDP	$\sigma_{vW}(\text{nm})$	AARD (%)
2-Naftol	16	0.630	15.07
2-Nitroanisol	15	0.634	14.12
Nitrobenzeno	23	0.589	10.36
3-Nitrotolueno	15	0.619	9.11
<i>n</i> -Nonano	5	0.679	26.54
2-Nonanona	10	0.688	31.47
5-Nonanona	12	0.688	27.73
<i>n</i> -Octano	5	0.655	23.48
Ácido oleico	19	0.859	4.01
Éster etílico do ácido oleico	4	0.888	5.87
Éster metílico do ácido oleico	22	0.874	7.81
Éster etílico do ácido palmítico	17	0.862	3.17
<i>n</i> -Pentano	5	0.566	5.33
2-Pentanona	23	0.578	2.37
3-Pentanona	46	0.578	3.63
2;4-Dimetil-3-pentanona	8	0.638	14.02
2;2;4;4-Tetrametil-3-pentanona	9	0.688	33.85
<i>n</i> -Pentilbenzeno	31	0.684	3.10
Fenantreno	25	0.677	8.52
Fenol	109	0.556	5.88
Ácido fenilacético	16	0.630	8.62
Fenilacetileno	15	0.595	5.71
1-Fenildodecano	15	0.820	9.93
1-Feniletanol	15	0.620	10.44
2-Feniletanol	15	0.620	11.30
Acetato de 2-feniletilo	15	0.681	12.21
1-Fenilhexano	15	0.725	3.56
Fenilmetanol	15	0.590	11.56
Acetato de 3-fenilpropilo	15	0.704	11.17
α -Pino	15	0.679	6.27
β -Pino	15	0.679	10.01
2-Fenil-1-propanol	15	0.647	10.94
3-Fenil-1-propanol	15	0.647	9.22
1-Propanol	17	0.509	12.69
2-Propanol	18	0.509	7.83
<i>i</i> -Propilbenzeno	36	0.633	3.55
<i>n</i> -Propilbenzeno	60	0.633	7.68
Pireno	21	0.689	6.11
Esqualeno	5	0.992	15.26
Ácido esteárico	21	0.862	11.06
Estireno	15	0.600	16.77
<i>n</i> -Tetradecano	5	0.782	26.96
Tetrahidrofurano	15	0.521	11.81
TTA	15	0.711	12.06
α -tocoferol	82	0.974	11.26
Tolueno	35	0.573	2.73



Soluto	NDP	$\sigma_{vW}(\text{nm})$	AARD (%)
Triaraquidônio	27	1.256	13.08
Trierucina	101	1.333	8.30
TFA	15	0.621	2.09
1;3;5-Trimetilbenzeno	34	0.633	7.09
Trinervonina	38	1.369	9.91
Trioleína	14	1.254	13.11
Ubiquinona CoQ10	80	1.242	12.59
<i>n</i> -Undecano	5	0.724	30.15
6-Undecanona	13	0.732	30.28
Vanilina	15	0.643	11.55
Vitamina K1	17	0.992	11.65
Vitamina K3	22	0.680	3.12
<i>m</i> -Xileno	12	0.605	26.93
5- <i>tert</i> -Butil- <i>m</i> -xilene	31	0.707	2.63
<i>p</i> -Xileno	7	0.605	3.88

Tabela A. 3 – Valores dos diâmetros de van der Waals e D_{12} correspondentes para a base de dados para o modelo mSchmidt.

Soluto	NDP	$\sigma_{vW}(\text{nm})$	AARD (%)
Acetona	214	0.515	3.97
Acridina	6	0.737	4.05
Adamantanona	8	0.501	2.07
Anilina	15	0.730	4.62
Anisol	15	0.627	2.39
Antraceno	22	0.675	3.64
Ácido araquidónico	75	0.894	3.09
AA-EE	48	0.879	3.63
Éster etílico do ácido behênico	17	0.910	3.46
Benzeno	249	0.521	7.04
Ácido benzóico	35	0.637	6.44
Acetato de benzilo	15	0.686	2.88
Benzilacetona	15	0.709	3.97
Bifenil	24	0.655	3.89
2-Bromoanisol	15	0.652	3.22
Bromobenzeno	21	0.582	4.31
2-Butanona	40	0.542	2.41
<i>N</i> -(4-metoxibenzilideno)- -4- <i>n</i> -butilanilina	5	0.629	1.41
<i>n</i> -Butilbenzeno	15	0.660	2.84
<i>tert</i> -Butilbenzeno	15	0.664	2.54



Soluto	NDP	$\sigma_{vW}(\text{nm})$	AARD (%)
Éster etílico do ácido butírico	16	0.625	3.41
Cafeína	25	0.742	5.97
Éster etílico do ácido cáprico	16	0.754	3.52
Éster etílico do ácido caprílico	16	0.713	2.88
β -Caroteno	90	1.100	2.77
L-Carvona	27	0.704	2.56
Clorobenzeno	21	0.587	3.74
Criseno	4	0.709	1.98
Citral	15	0.685	3.59
15-Coróa-5	29	0.688	3.34
Dibenzo-24-coróa-8	28	0.909	2.12
Cicloheptanona	8	0.665	2.93
n-Decano	5	0.544	3.45
Éter dibenzílico	15	0.757	3.34
1;2-Diclorobenzeno	15	0.626	3.31
1;3-Diclorobenzeno	4	0.658	2.16
p-Diclorobenzeno	13	0.637	3.47
Éter dietílico	17	0.583	9.29
1;2-Dietilbenzeno	15	0.660	3.19
1;4-Dietilbenzeno	15	0.664	2.53
Éter diisopropílico	15	0.610	7.57
2;3-Dimetilaniline	15	0.722	2.70
2;6-Dimetilaniline	15	0.695	3.91
2;6-Dimetilnaftaleno	6	0.707	4.19
2;4-Dimetilfenol	15	0.676	4.38
Dioleína	9	1.048	1.80
1;3-Divinilbenzeno	15	0.645	2.77
DHA	63	0.931	1.52
Éster etílico do DHA	65	0.891	3.21
n-Dodecano	5	0.572	5.25
EPA	55	0.895	1.81
EPA-EE	48	0.874	3.97
Etanol	24	0.507	3.05
Acetato de etilo	16	0.607	12.63
Etilbenzeno	15	0.595	1.56
Benzoato de etilo	15	0.693	3.10
2-Etiltolueno	15	0.685	4.37
3-Etiltolueno	15	0.689	4.64
4-Etiltolueno	15	0.705	4.22
Eugenol	15	0.732	2.05
2-Fluoroanisol	15	0.637	3.90
Fluorobenzeno	15	0.631	4.40
3-Fluorofenol	4	0.675	2.25
Geraniol	4	0.790	2.32
n-Heptano	5	0.531	3.07



Soluto	NDP	$\sigma_{vW}(\text{nm})$	AARD (%)
2-Heptanona	11	0.500	4.28
4-Heptanona	9	0.459	2.24
1-Hexadeceno	11	0.798	9.13
HFA	15	0.705	3.58
<i>n</i> -Hexano	5	0.536	2.83
<i>D</i> -Limoneno	15	0.649	3.39
Linalol	15	0.675	2.72
Ácido linoleico	71	0.860	3.41
Éster metílico do ácido linoleico	21	0.857	2.91
γ -Ácido linolênico	142	0.868	2.91
Éster etílico do γ -Ácido linolênico	41	0.820	4.96
Éster metílico do γ -Ácido linolênico	52	0.817	5.27
<i>L</i> -Mentona	23	0.687	3.02
Metanol	10	0.467	3.09
2-Metilanisol	15	0.666	2.74
4-Metilanisol	15	0.704	1.51
1-Metilnaftaleno	11	0.736	7.69
Monoleína	11	0.938	1.90
Éster etílico do ácido mirístico	16	0.815	3.54
Ácido miristoleico	42	0.831	2.35
Éster etílico do ácido mirostoleico	81	0.828	9.24
Naftaleno	114	0.602	8.34
1-Naftol	11	0.581	3.17
2-Naftol	16	0.567	7.04
2-Nitroanisol	15	0.702	2.76
Nitrobenzeno	23	0.633	3.40
3-Nitrotolueno	15	0.664	2.22
<i>n</i> -Nonano	5	0.539	3.43
2-Nonanona	10	0.507	4.92
5-Nonanona	12	0.535	5.01
<i>n</i> -Octano	5	0.538	3.40
Ácido oleico	19	0.871	3.52
Éster etílico do ácido oleico	4	0.924	0.72
Éster metílico do ácido oleico	22	0.923	5.61
Éster etílico do ácido palmítico	17	0.857	2.99
<i>n</i> -Pentano	5	0.551	3.06
2-Pentanona	23	0.572	2.16
3-Pentanona	46	0.567	2.86
2;4-Dimetil-3-pentanona	8	0.714	3.36
2;2;4;4-Tetrametil-3-pentanona	9	0.489	2.96
<i>n</i> -Pentilbenzeno	31	0.683	3.09
Fenantreno	25	0.631	5.36
Fenol	109	0.580	4.12
Ácido fenilacético	16	0.680	2.12
Fenilacetileno	15	0.623	3.17



Soluto	NDP	$\sigma_{vW}(\text{nm})$	AARD (%)
1-Fenildodecano	15	0.872	2.55
1-Feniletanol	15	0.660	3.35
2-Feniletanol	15	0.667	3.23
Acetato de 2-feniletilo	15	0.743	3.68
1-Fenilhexano	15	0.712	2.60
Fenilmetanol	15	0.645	2.47
Acetato de 3-fenilpropilo	15	0.754	4.54
α -Pino	15	0.650	4.76
β -Pino	15	0.630	3.03
2-Fenil-1-propanol	15	0.700	3.04
3-Fenil-1-propanol	15	0.689	2.07
1-Propanol	17	0.559	4.15
2-Propanol	18	0.542	2.70
<i>i</i> -Propilbenzeno	36	0.622	2.56
<i>n</i> -Propilbenzeno	60	0.652	7.39
Pireno	21	0.719	3.84
Esqualeno	5	0.878	4.33
Ácido esteárico	21	0.876	10.46
Estireno	15	0.678	5.32
<i>n</i> -Tetradecano	5	0.613	7.53
Tetrahidrofurano	15	0.555	8.59
TTA	15	0.782	3.07
α -Tocoferol	82	0.896	2.27
Tolueno	35	0.575	2.66
Triaraquidônio	27	1.153	5.44
Trierucina	101	1.266	5.52
TFA	15	0.618	1.95
1;3;5-Trimetilbenzeno	34	0.670	4.56
Trinervonina	38	1.295	5.31
Trioleína	14	1.155	3.88
Ubiquinona CoQ ₁₀	80	1.134	3.94
<i>n</i> -Undecano	5	0.555	4.25
6-Undecanona	13	0.556	5.12
Vanilina	15	0.693	2.73
Vitamina K ₁	17	0.907	2.38
Vitamina K ₃	22	0.676	2.96
<i>m</i> -Xileno	12	0.692	16.90
5- <i>tert</i> -butil- <i>m</i> -xilene	31	0.701	2.50
<i>p</i> -Xileno	7	0.593	3.63



Tabela A. 4 – AARD obtidos para todos os modelos utilizados para toda base de dados.

Substância	NDP	DHB		AARD	TC AARD	RD AARD	LR AARD	mLR AARD	Sc AARD	mSc AARD
		$B \times 10^7$ (mol/cmsK ^{1/2})	V_D (cm ³ /mol)							
Acetona	214	2.1455	13.88	5.11	5.07	40.49	15.39	10.91	4.59	3.97
Acridina	6	1.2634	16.55	2.85	12.06	72.93	20.98	3.76	10.34	4.05
Adamantanona	8	1.4379	-2.78	2.59	13.45	28.25	7.13	23.76	37.72	2.07
Alilbenzeno	15	1.3060	10.81	2.59	8.42	62.71	17.71	3.92	-	-
Anilina	15	1.1791	8.61	3.34	40.42	99.56	57.38	21.57	39.79	4.62
Anisol	15	1.4822	13.90	2.46	19.34	72.58	32.11	2.12	8.80	2.39
Antraceno	22	1.6433	22.35	2.97	9.02	65.73	17.80	9.27	3.68	3.64
Ácido araquidónico (AA)	75	0.8591	13.44	1.75	16.13	92.80	25.84	6.47	3.57	3.09
Éster etílico do Ácido araquidónico (AA-EE)	48	1.1233	23.26	2.51	10.26	84.76	19.76	2.72	5.80	3.63
Éster etílico do ácido behênico	17	1.2263	27.32	0.86	5.03	78.86	14.66	3.50	6.52	3.46
Benzeno	249	1.5187	0.13	7.49	8.54	43.82	14.22	12.85	7.55	7.04
Ácido benzóico	35	1.8092	21.90	6.36	14.17	67.59	25.05	6.24	9.13	6.44
Acetato de benzilo	15	1.3600	16.99	3.02	27.43	89.31	39.09	6.61	6.57	2.88
Benzilacetona	15	1.0795	9.68	3.76	17.90	80.40	27.48	6.82	9.68	3.97
Bifenil	24	1.3557	13.85	3.39	6.94	56.82	10.78	8.81	4.20	3.89
2-Bromoanisol	15	1.2562	12.79	3.66	23.81	83.97	35.12	11.98	8.03	3.22
Bromobenzeno	21	1.5376	13.43	4.45	15.01	65.77	27.59	4.38	4.41	4.31
2-Butanona	40	2.0687	16.99	2.59	3.92	43.41	13.42	12.15	2.44	2.41
N-(4-metoxibenzilideno)- -4-n-butilanilina	5	2.1419	29.00	0.33	5.56	47.09	1.84	15.26	11.59	1.41
n-Butilbenzeno	15	1.4109	15.95	2.97	14.76	72.04	24.81	4.50	22.48	2.84



Substância	NDP	DHB		AARD	TC AARD	RD AARD	LR AARD	mLR AARD	Sc AARD	mSc AARD
		$B \times 10^7$ (mol/cmsK ^{1/2})	V_D (cm ³ /mol)							
<i>tert</i> -Butilbenzeno	15	1.8018	23.59	3.62	11.41	66.91	21.20	6.89	2.60	2.54
Éster etílico do ácido butírico	16	2.2177	27.36	1.89	8.82	60.49	19.16	8.66	7.13	3.41
Cafeína	25	0.7331	-17.93	6.62	31.71	100.59	42.21	14.09	36.07	5.97
Éster etílico do ácido cáprico	16	1.7729	29.09	1.44	13.00	76.25	21.83	6.97	7.22	3.52
Éster etílico do ácido caprílico	16	1.7619	26.83	1.67	12.94	73.46	22.03	6.81	9.04	2.88
β -Caroteno	90	0.6748	16.79	2.26	20.36	112.10	33.25	16.88	3.41	2.77
<i>L</i> -Carvona	27	1.6464	23.91	2.62	12.00	71.52	21.08	2.96	4.31	2.56
Clorobenzeno	21	1.5870	13.70	3.37	13.20	62.65	25.85	4.07	4.91	3.74
Criseno	4	1.8594	27.80	2.61	2.80	56.60	6.63	8.29	4.98	1.98
Citral	15	1.3860	16.29	4.31	5.29	63.44	13.20	7.88	3.94	3.59
Acetilacetona do cobalto(III)	38	1.0715	17.87	2.13	29.97	104.07	40.06	17.51	-	-
Trifluoroacetilacetona do cobre(II)	12	1.2764	22.66	5.04	49.65	125.99	62.37	32.38	-	-
Dibenzo-24-coroa-8	28	1.0944	24.24	1.93	13.08	89.14	22.77	8.95	3.29	2.12
15-Coroa-5	29	0.9987	1.19	5.98	12.64	74.02	21.59	4.91	9.10	3.34
Cicloheptanona	8	1.8569	23.71	1.85	26.38	83.17	39.72	11.13	7.36	2.93
<i>n</i> -Decano	5	3.8443	36.48	1.47	23.46	17.33	17.27	5.60	28.57	3.45
Éter dibenzílico	15	1.0702	14.04	3.22	32.36	102.35	43.15	9.88	7.96	3.34
1,2-Diclorobenzeno	15	1.5427	16.61	2.07	21.07	75.69	33.75	2.80	6.28	3.31
1,3-Diclorobenzeno	4	2.4973	31.57	1.11	24.59	81.05	37.52	7.18	12.01	2.16
<i>p</i> -Diclorobenzeno	13	1.5067	16.27	3.72	16.00	71.04	27.05	4.71	9.31	3.47
Éter dietílico	17	1.0662	-23.28	5.53	10.94	57.38	21.31	9.19	13.59	9.29
1,2-Dietilbenzeno	15	1.3663	15.06	2.61	16.90	74.88	27.24	4.24	3.19	3.19
1,4-Dietilbenzeno	15	1.3865	15.72	4.06	16.25	74.26	26.44	3.81	2.67	2.53
Éter diisopropílico	15	1.0782	-16.29	7.87	7.07	54.30	14.04	15.17	7.67	7.57
2,3-Dimetilanilina	15	1.2259	13.77	2.38	24.54	86.17	35.59	12.90	20.64	2.70



Substância	NDP	DHB		AARD	TC AARD	RD AARD	LR AARD	mLR AARD	Sc AARD	mSc AARD
		$B \times 10^7$ (mol/cmsK ^{1/2})	V_D (cm ³ /mol)							
2,6-Dimetilanilina	15	1.1330	8.66	3.34	19.64	78.84	30.25	8.42	15.85	3.91
1,1-Dimetilferroceno	68	1.2835	11.85	3.67	20.35	79.91	31.02	5.31	-	-
2,6-Dimetilnaftaleno	6	1.1736	10.78	4.24	9.26	67.76	17.98	4.62	6.89	4.19
2,4-Dimetilfenol	15	1.1649	8.33	3.63	27.82	86.67	40.68	6.09	12.54	4.38
Dioleína	9	0.6769	14.02	1.61	23.45	114.15	35.72	5.85	7.87	1.80
1,3-Divinilbenzeno	15	1.5589	18.35	1.39	16.12	72.23	26.82	2.92	2.97	2.77
Ácido docosa-hexaenoico (DHA)	63	0.9163	18.60	1.63	19.86	100.02	30.05	10.81	3.97	1.52
Éster etílico do DHA (DHA-EE)	65	1.0708	22.09	1.45	9.27	84.14	18.88	2.41	4.10	3.21
Éster metílico do DHA	17	1.2079	25.70	0.92	8.37	81.78	17.74	2.55	-	-
<i>n</i> -Dodecano	5	4.3507	39.93	2.99	23.52	19.06	17.53	6.09	30.57	5.25
Ácido eicosapentaenoico (EPA)	55	0.9184	16.15	1.79	17.55	94.51	27.28	7.47	2.64	1.81
Éster etílico do EPA (EPA-EE)	48	1.1626	24.23	1.06	10.14	84.21	19.58	3.11	6.35	3.97
Éster metílico do EPA	17	1.2964	27.43	0.49	7.27	79.62	16.49	3.18	-	-
Etanol	24	1.9621	6.43	3.21	5.82	41.64	22.04	7.25	12.02	3.05
Acetato de etilo	16	0.8445	-45.61	7.47	21.70	72.88	34.61	8.22	16.22	12.63
Etilbenzeno	15	1.8248	18.85	2.28	5.26	53.87	15.59	10.33	2.25	1.56
Benzoato de etilo	15	1.8993	27.23	2.94	26.42	87.96	37.94	6.01	6.68	3.10
2-Etiltolueno	15	1.4172	14.72	3.76	12.90	67.01	23.45	8.35	11.36	4.37
3-Etiltolueno	15	1.4176	14.91	4.00	12.47	66.70	22.88	10.40	11.91	4.64
4-Etiltolueno	15	1.4780	17.40	3.07	14.59	69.91	25.17	6.83	14.30	4.22
Eugenol	15	1.3885	20.62	3.58	28.35	94.09	39.19	16.27	64.71	2.05
Ferroceno	107	1.2243	5.68	6.96	21.04	76.62	33.28	7.09	-	-
2-Fluoroanisol	15	1.3945	14.19	2.58	22.85	79.91	35.01	11.23	9.96	3.90
Fluorobenzeno	15	1.8352	19.04	3.77	14.17	62.72	27.68	2.22	13.74	4.40
3-Fluorofenol	4	2.5286	31.70	1.00	17.99	73.37	29.44	8.15	22.31	2.25



Substância	NDP	DHB		AARD	TC AARD	RD AARD	LR AARD	mLR AARD	Sc AARD	mSc AARD
		$B \times 10^7$ (mol/cmsK ^{1/2})	V_D (cm ³ /mol)							
Geraniol	4	2.0523	32.28	0.38	18.04	83.12	27.33	8.63	13.76	2.32
<i>n</i> -Heptano	5	3.9421	35.67	1.00	18.78	21.00	11.45	2.37	19.22	3.07
2-Heptanona	11	3.4792	32.29	1.83	24.33	13.71	17.77	33.02	26.95	4.28
4-Heptanona	9	3.1752	27.31	0.47	30.93	4.11	25.01	38.92	32.42	2.24
Hexaclorobenzeno	14	0.8331	-12.47	4.18	13.01	71.35	20.34	7.21	-	-
1-Hexadeceno	11	0.7329	-8.63	11.75	21.80	91.99	29.84	10.28	-	-
1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetilacetona (HFA)	15	1.1460	11.05	4.36	27.98	91.59	39.26	14.50	2.09	1.95
<i>n</i> -Hexano	5	3.9838	35.55	2.09	16.10	23.60	8.07	8.04	13.72	2.83
Iodobenzeno	20	1.2668	9.66	2.82	22.99	78.32	35.94	4.65	-	-
<i>D</i> -Limoneno	15	1.3735	12.04	4.06	4.27	57.32	10.54	10.53	5.47	3.39
Linalol	15	1.3508	14.09	4.02	5.63	63.29	13.86	7.79	6.15	2.72
Ácido linoleico	71	0.8564	9.74	3.44	28.07	105.64	38.05	5.48	4.03	3.41
Éster metílico do ácido linoleico	21	1.0645	19.77	1.66	15.88	90.41	25.29	2.11	3.70	2.91
α -Ácido linolênico	56	0.9745	15.74	2.79	26.33	102.41	36.15	2.14	-	-
γ -Ácido linolênico	142	0.8364	9.15	2.15	16.90	92.13	26.40	5.40	3.37	2.91
Éster etílico γ -Ácido linolênico	41	0.8603	6.15	5.10	27.87	105.41	37.84	8.36	10.55	4.96
Éster metílico γ -Ácido linolênico	52	0.8588	7.53	7.58	10.20	82.00	19.17	6.04	7.68	5.27
<i>L</i> -Mentona	23	1.7676	25.22	2.81	7.36	65.04	15.93	4.17	3.14	3.02
Metanol	10	2.1980	1.60	2.14	6.87	35.02	26.96	6.80	18.07	3.09
2-Metilanol	15	1.3055	12.12	2.79	16.19	72.34	26.90	5.33	9.46	2.74
4-Metilanol	15	1.3473	16.11	3.21	24.50	84.67	35.98	12.92	17.34	1.51
1-Metilnaftaleno	11	0.7415	-17.13	6.64	45.23	115.29	58.66	13.31	20.57	7.69
Monoleína	11	0.8199	13.88	1.22	32.29	116.58	42.93	8.95	5.23	1.90
Éster etílico do ácido mirístico	16	1.4546	27.11	2.14	15.85	85.27	24.84	5.25	4.46	3.54



Substância	NDP	DHB		AARD	TC AARD	RD AARD	LR AARD	mLR AARD	Sc AARD	mSc AARD
		$B \times 10^7$ (mol/cmsK ^{1/2})	V_D (cm ³ /mol)							
Ácido mirístoleico	42	0.8465	4.77	2.66	22.90	98.00	32.51	6.82	6.11	2.35
Éster etílico do ácido mirístoleico	81	0.7473	-11.04	10.33	19.53	93.69	28.83	10.86	9.50	9.24
Naftaleno	114	1.1761	0.44	9.76	13.04	63.14	21.47	11.33	10.89	8.34
1-Naftol	11	2.1460	24.53	0.88	0.39	48.49	9.17	11.84	10.14	3.17
2-Naftol	16	1.9948	21.27	1.73	2.46	45.23	7.67	16.52	15.07	7.04
2-Nitroanisol	15	1.2984	15.75	2.39	35.55	98.39	49.02	9.51	14.12	2.76
Nitrobenzeno	23	1.3511	11.53	2.90	26.09	81.24	40.14	3.40	10.36	3.40
3-Nitrotolueno	15	1.3849	14.90	3.96	26.33	84.26	39.13	3.02	9.11	2.22
<i>n</i> -Nonano	5	4.0604	37.02	1.43	22.54	17.68	16.10	4.28	26.54	3.43
2-Nonanona	10	2.8331	29.00	2.35	27.22	12.37	21.43	36.36	31.47	4.92
5-Nonanona	12	3.0575	32.15	1.10	25.24	15.74	19.33	33.79	27.73	5.01
<i>n</i> -Octano	5	4.1527	37.05	1.66	20.95	18.95	14.14	2.41	23.48	3.40
Ácido oleico	19	0.8088	9.94	2.14	28.09	106.18	38.09	6.96	4.01	3.52
Éster etílico do ácido oleico	5	0.5458	-23.03	0.97	42.53	132.03	53.87	9.22	5.86	2.66
Éster metílico do ácido oleico	21	0.5448	-22.73	3.20	43.85	133.02	55.19	8.43	8.02	5.37
Acetilacetato de paládio(II)	125	1.2460	17.11	4.65	32.80	100.26	44.15	17.93	-	-
Éster etílico do ácido palmítico	17	1.3142	26.47	0.61	19.94	93.78	29.35	2.79	3.17	2.99
<i>n</i> -Pentano	5	4.0586	35.82	1.67	11.94	28.13	2.87	20.02	5.33	3.06
2-Pentanona	23	1.7185	12.62	2.52	4.95	50.45	15.50	17.73	2.37	2.16
3-Pentanona	46	1.9785	18.44	2.62	4.90	48.79	14.37	14.15	3.63	2.86
2;4-Dimetil-3-pentanona	8	1.7583	25.16	2.33	20.20	80.41	30.68	5.45	14.02	3.36
2;2;4;4-Tetrametil-3-pentanona	9	3.0352	29.08	0.76	24.62	21.41	14.50	30.52	33.85	2.96
<i>n</i> -Pentilbenzeno	31	1.6182	21.86	3.86	14.69	73.70	24.33	6.44	3.10	3.09
Fenantreno	25	1.3397	11.60	4.39	8.72	61.22	16.03	13.88	8.52	5.36
Fenol	109	1.3527	2.15	4.66	17.97	66.34	33.07	6.75	5.88	4.12



Substância	NDP	DHB		AARD	TC AARD	RD AARD	LR AARD	mLR AARD	Sc AARD	mSc AARD
		$B \times 10^7$ (mol/cmsK ^{1/2})	V_D (cm ³ /mol)							
Ácido fenilacético	16	1.7122	22.71	1.80	12.95	69.79	22.72	2.05	8.62	2.12
Fenilacetileno	15	1.6377	17.26	1.58	19.02	72.34	31.66	2.08	5.71	3.17
1-Fenildodecano	15	0.9485	17.21	3.14	35.46	115.88	45.96	9.77	9.93	2.55
1-Feniletanol	15	1.3428	14.22	3.15	29.04	88.54	41.99	6.70	10.44	3.25
2-Feniletanol	15	1.3652	15.18	3.03	30.45	90.46	43.59	8.19	11.30	3.23
Acetato de 2-feniletilo	15	1.1080	13.22	3.06	22.22	87.91	32.02	10.85	12.21	3.68
1-Fenilhexano	15	1.2534	16.08	2.71	19.26	82.26	28.99	2.50	3.56	2.60
Fenilmetanol	15	1.5257	16.57	2.54	28.91	85.52	43.17	7.30	11.56	2.47
1-Feniloctano	15	1.1894	16.53	3.65	18.65	84.27	27.98	2.26	-	-
Acetato de 3-fenilpropilo	15	1.0565	12.96	3.37	21.63	89.00	31.18	10.55	11.17	4.54
α -Pineno	15	1.7055	21.73	3.83	13.38	70.23	23.25	9.08	6.27	4.76
β -Pineno	15	1.3716	9.22	4.97	8.63	62.30	17.68	13.74	10.01	3.03
2-Fenil-1-propanol	15	1.2826	15.24	2.64	31.71	94.72	44.06	8.50	10.94	3.04
3-Fenil-1-propanol	15	1.5158	20.64	2.28	29.31	91.29	41.40	5.58	9.22	2.07
1-Propanol	17	1.3448	-10.04	3.00	15.04	60.29	31.17	5.13	12.69	4.15
2-Propanol	18	1.5735	-1.37	2.21	8.46	51.47	23.41	7.31	7.83	2.70
<i>i</i> -Propilbenzeno	36	1.6754	18.08	2.32	6.55	57.73	16.24	10.09	3.55	2.56
<i>n</i> -Propilbenzeno	60	0.9091	-13.52	4.54	17.28	72.81	27.35	9.34	7.68	7.39
Pireno	21	1.5268	22.86	2.92	6.51	64.89	13.38	5.57	6.11	3.84
Esqualeno	5	1.9070	36.68	1.87	11.21	85.24	20.60	5.16	15.26	4.33
Éster etílico do ácido esteárico	21	0.9171	8.51	17.31	20.71	96.97	30.36	13.72	11.26	4.33
Estireno	15	1.6454	18.93	4.39	16.73	69.79	28.77	3.15	16.77	5.32
<i>n</i> -Tetradecano	5	4.3703	41.99	3.32	17.78	29.72	11.41	3.60	26.96	7.53
Tetrahidrofurano	15	1.1872	-22.18	4.99	12.92	58.71	27.75	7.49	11.81	8.59
Tenoiltrifluoroacetona (TTA)	15	1.1938	18.09	3.05	41.38	112.83	53.55	26.61	12.06	3.07



Substância	NDP	DHB		<i>AARD</i>	TC <i>AARD</i>	RD <i>AARD</i>	LR <i>AARD</i>	mLR <i>AARD</i>	Sc <i>AARD</i>	mSc <i>AARD</i>
		$B \times 10^7$ (mol/cmsK ^{1/2})	V_D (cm ³ /mol)							
α -Tocoferol	82	0.9419	18.16	2.21	13.67	89.77	23.35	9.16	11.26	2.27
Tolueno	35	1.6491	11.46	4.14	6.86	53.47	17.92	9.62	2.73	2.66
Triaraquidônico	27	0.4912	6.85	0.82	20.63	116.86	34.89	18.59	13.08	5.44
Trierucina	101	0.3731	-2.73	2.95	31.19	140.57	48.33	28.26	8.30	5.52
Trifluoroacetilacetona (TFA)	15	1.7229	19.57	2.18	9.06	61.49	19.21	2.42	2.09	1.95
1,3,5-Trimetilbenzeno	34	1.1950	7.44	4.01	16.91	73.26	27.73	4.81	7.09	4.56
Trinervonina	38	0.3962	2.77	2.86	27.91	136.63	45.38	26.93	9.91	5.31
Trioleína	14	0.5151	8.44	2.91	22.42	120.20	36.93	7.77	13.11	3.88
Ubiquinona CoQ ₁₀	80	0.6220	16.09	4.09	23.98	120.85	37.98	20.51	12.59	3.94
<i>n</i> -Undecano	5	4.1553	38.28	1.85	24.86	16.12	18.89	7.67	30.15	4.25
6-Undecanona	13	2.8101	31.76	2.53	25.70	16.98	19.94	34.08	30.28	5.12
Vanilina	15	1.5345	21.13	2.03	21.65	82.53	32.26	8.24	11.55	2.73
Vitamina K ₁	17	0.9145	17.82	2.43	4.02	72.52	9.52	5.16	11.65	2.38
Vitamina K ₃	22	1.1938	9.65	2.92	7.18	61.01	12.86	6.76	3.12	2.96
<i>m</i> -Xileno	12	0.7183	-34.12	10.53	31.70	92.80	44.75	8.62	26.93	16.90
5- <i>tert</i> -Butil- <i>m</i> -xileno	31	1.5998	22.80	3.10	5.79	64.71	14.06	5.31	2.63	2.50
<i>p</i> -Xileno	7	2.0321	22.73	3.54	6.13	55.10	16.37	10.15	3.88	3.63